

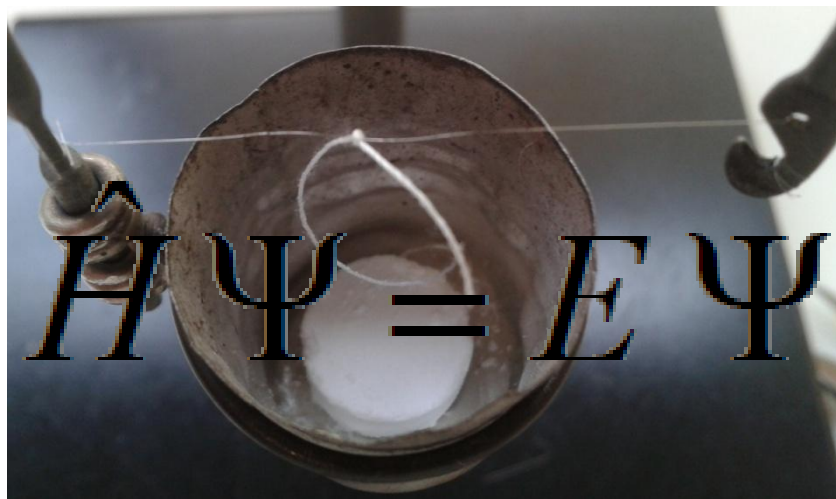
Estudo Termoquímico Experimental e Computacional de Alguns Derivados do Benzeno

André Filipe Gomes da Cunha

Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto em
Química

2013





Estudo Termoquímico Experimental e Computacional de Alguns Derivados do Benzeno

André Filipe Gomes da Cunha

Mestrado em Química

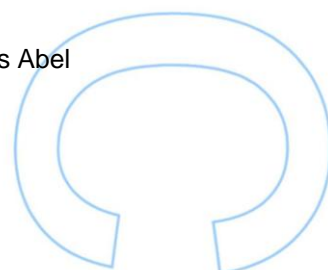
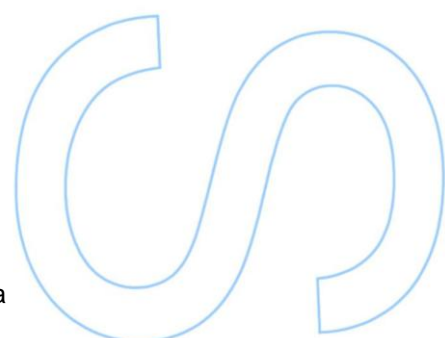
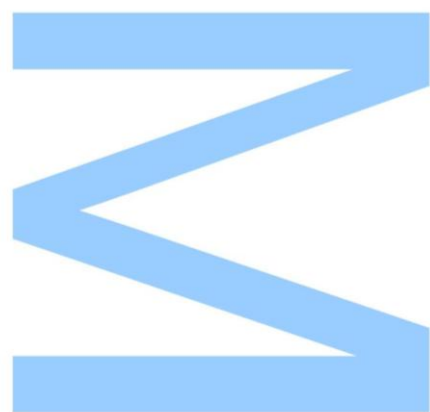
Departamento de Química e Bioquímica
2013

Orientador

Maria Agostinha Ribeiro de Matos, Professora Associada, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Coorientador

Victor Manuel Fonseca Moraes, Professor Associado, Instituto de Ciências Biomédicas Abel Salazar

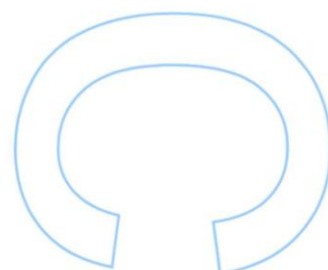
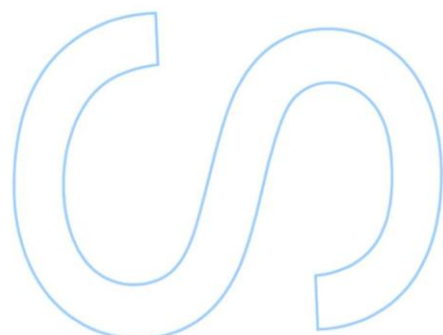
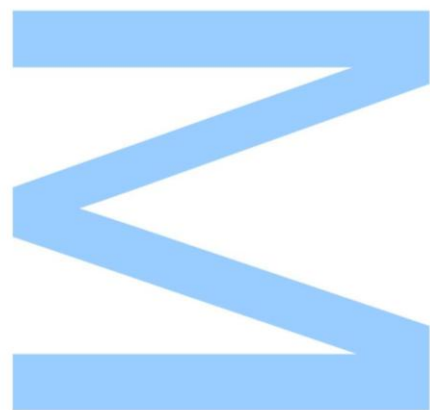




Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



Agradecimentos

O trabalho realizado nesta dissertação só foi possível graças ao apoio e colaboração de várias pessoas. Sendo impossível enumerar cada uma delas, ficam apenas alguns dos nomes dos muitos que contribuíram para tudo isto.

Aos meus orientadores, Doutora Maria Agostinha Matos e Doutor Victor Morais, devo agradecer terem-me aceite como aluno neste ano de dissertação, os muitos conhecimentos transmitidos, o apoio e a disponibilidade sempre demonstrada durante a execução do projeto subjacente a esta dissertação. Acima de tudo devo referir o profundo agradecimento pelo que contribuíram para incentivar o meu gosto pela Ciência.

À Doutora Maria João Sottomayor por me aconselhar no momento de escolher o rumo a seguir.

Ao Departamento de Química e Bioquímica na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e ao Centro de Investigação em Química (CIQ), em particular à linha 5, pelas facilidades concedidas na realização deste trabalho.

Ao grupo de Termoquímica, em particular às investigadoras Luísa Amaral, Rita Almeida, Vera Freitas, Ana Luísa, Ana Filipa, Juliana Oliveira e Inês Rocha, pelo apoio dado ao longo do trabalho no laboratório. Por fim, à Tânia Micaela pelo companheirismo, partilha de bancada e às vezes de cadeira.

Ao Sérgio agradeço a "supervisão da escrita" e todo o apoio que me deu ao longo deste processo em diferentes vertentes. Obrigado acima de tudo pela amizade.

Aos amigos, que pouco contribuíram para o trabalho mas sem os quais nada disto faria sentido. Têm sido muitos os momentos de partilha, de companheirismo e de sorrisos que tenho vivido com eles. Obrigado por tudo isto, e pelo muito que as palavras não conseguem descrever.

Por último, e não com menos importância, agradeço à minha família. Aos meus pais que sempre me apoiaram e me fizeram sentir o orgulho que têm em mim. Aos meus irmãos que me ajudaram em inúmeros momentos. Aos meus avós maternos por serem um dos pilares de todo o apoio que felizmente tive e que me ajudaram sempre que precisei.

É difícil resumir com palavras o que sinto por cada uma das pessoas que de alguma forma contribuiu para que eu conseguisse atingir os objetivos a que me propus. E por assim ser, termino apenas com um sincero MUITO OBRIGADO a todos vocês.

Resumo

Determinaram-se os valores da entalpia molar de formação padrão do 4-metoxibenzoato de metilo, do 4-hidroxibenzoato de metilo, da isoftalamida e da tereftalamida, na fase cristalina, a partir da medição experimental das respectivas energias de combustão em seio de oxigénio, utilizando um calorímetro de bomba estática. Determinaram-se os valores da entalpia molar de sublimação padrão para a isoftalamida e tereftalamida, por microcalorimetria Calvet. Os valores deste parâmetro para 4-metoxibenzoato de metilo, do 4-hidroxibenzoato de metilo haviam sido determinados por outro investigador, antes deste trabalho.

Combinando os valores das entalpias molares de formação padrão em estado condensado com os valores das respectivas entalpias molares de sublimação padrão, obtiveram-se os valores da entalpia molar de formação padrão dos quatro compostos, no estado gasoso.

Em paralelo, determinaram-se computacionalmente as entalpias molares de formação padrão para os compostos em fase gasosa, usando diferentes métodos de cálculo baseados na Química Quântica e reações isodésmicas/homodésmicas apropriadas

Observou-se uma boa concordância entre os resultados dos diferentes métodos de cálculo e também entre estes e os valores experimentais, pelo que se usaram estes métodos computacionais na estimativa das entalpias molares de formação padrão no estado gasoso de isómeros destes quatro compostos, não estudados experimentalmente.

Abstract

The standard ($p^\circ = 0.1$ MPa) molar enthalpies of formation, in the crystalline phase, of methyl 4-methoxybenzoate, methyl 4-hydroxybenzoate, isophthalamide and terephthalamide, at $T = 298.15$ K, were derived from their standard massic energies of combustion measured by static-bomb combustion calorimetry. Using Calvet microcalorimetry, the standard molar enthalpies of sublimation of isophthalamide and terephthalamide were determined, at $T = 298.15$ K. For the studied methylbenzoate derivatives the respective standard molar enthalpies of sublimation had been already determined by another researcher, before the present work

The experimental values for the standard molar enthalpies of formation for the four studied compounds, in the gaseous phase, at $T = 298.15$ K, were then obtained by combining the corresponding values of that thermodynamic parameter in the crystalline phase with the values for the respective standard molar enthalpies of sublimation, at $T = 298.15$ K.

Additionally, the values for the standard molar enthalpies of formation for the compounds in the gaseous phase were determined computationally using different calculation methods based on Quantum Chemistry and appropriate isodesmic/homodesmotic reactions.

A good agreement between the results obtained by the different calculation methods and also between them and the experimental values, allows reliable computational estimates for the enthalpies of formation of the isomers which were not studied experimentally.

Índice Geral

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	iv
Índice Geral	v
Índice de Tabelas	vii
Índice de Figuras	viii
1.Introdução	1
1.1. Âmbito e objetivo do trabalho	3
1.2. Compostos Estudados	5
Referências	8
2. Purificação dos Compostos	9
3. Calorimetria de Combustão em Bomba Estática	13
3.1. Introdução	15
3.2. Descrição do Sistema Calorimétrico	16
3.3. Procedimento Experimental	18
3.4. Análise dos Produtos de Reação	19
3.4.1. Análise do dióxido de carbono e resíduos de carbono	19
3.4.2. Análise do ácido nítrico	21
3.5. Auxiliares de Combustão	22
3.6. Fundamentos Teóricos	22
3.6.1. Variação da temperatura adiabática	22
3.6.2. Calibração do calorímetro	27
3.6.3. Energia molar de combustão padrão	32
3.6.4. Entalpias molares de combustão e formação padrão, em fase condensada	34
3.6.5. Intervalos de Incerteza	35
Referências	38
4. Microcalorimetria Calvet	41
4.1. Introdução	43
4.2. Descrição do Sistema Calorimétrico	44
4.3. Procedimento Experimental	46
4.4. Calibração calorimétrica	47
4.5. Entalpias molares de sublimação padrão	48
4.6. Intervalo de Incerteza	50
Referências	51

5. Métodos de Cálculo	53
5.1. Introdução	55
5.2. Métodos Compósitos	62
5.3. Funções de Base	63
5.4. Otimização de Geometria	65
5.5. Frequências Vibracionais	65
5.6. Energias e Entalpias de Reação	67
5.7. Reações Isodésmicas e Homodésmicas	68
Referências	69
6. Resultados	71
6.1. Calorimetria de Combustão em Bomba Estática	73
6.1.1. Calibração	73
6.1.2. Energia mássica de combustão padrão	75
6.1.3 Entalpias molares de formação padrão, em fase condensada, a $T=298.15\text{ K}$	80
6.2. Microcalorimetria Calvet	81
6.2.1. Calibração	81
6.2.2. Entalpia molar de sublimação padrão	81
6.3. Cálculos Teóricos	84
6.3.1. Reações Isodésmicas/Homodésmicas	85
6.3.1.1 Metoxibenzoato de Metilo	85
6.3.1.2. Hidroxibenzoato de Metilo	86
6.3.1.3. Ftalamidas	88
6.3.2. Energias das moléculas envolvidas nas reações isodésmicas/homodésmicas	89
6.3.3. Energias das reações isodésmicas/homodésmicas	91
Referências	95
7. Resultados Finais e Discussão	97
7.1. Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, a $T=298.15\text{ K}$, obtidos experimentalmente	99
7.2. Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, a $T=298.15\text{ K}$, obtidas computacionalmente	100
7.3. Discussão	105
Referências	110

Índice de Tabelas

Tabela 1.1. Nome, estrutura química e abreviatura dos composto em estudo	5
Tabela 1.2. Valores de literatura para os compostos em estudo	6
Tabela 2.1. Origem, pureza dos compostos estudados e percentagem de recolha de CO ₂	12
Tabela 6.1. Equivalente energético do calorímetro de combustão, ácido benzóico p.a.	74
Tabela 6.2. Equivalente energético do calorímetro de combustão, ácido benzóico 39j	75
Tabela 6.3. Energia mássica de combustão padrão, ($p^0 = 0.1$ MPa), 4-metoxibenzoato de metilo, a $T = 298.15$ K	76
Tabela 6.4. Energia mássica de combustão padrão, ($p^0 = 0.1$ MPa), 4-hidroxibenzoato de metilo, a $T = 298.15$ K	77
Tabela 6.5. Energia mássica de combustão padrão, ($p^0 = 0.1$ MPa), isoftalamida, a $T = 298.15$ K	78
Tabela 6.6. Energia mássica de combustão padrão, ($p^0 = 0.1$ MPa), tereftalamida, a $T = 298.15$ K	79
Tabela 6.7. Energias molares de combustão padrão, entalpias molares de combustão padrão e entalpias molares de formação padrão ($p^0 = 0.1$ MPa) dos compostos estudados, a $T = 298.15$ K	80
Tabela 6.8. Experiências de calibração do microcalorímetro Calvet, a $T=548.3$ K	81
Tabela 6.9. Entalpia molar de sublimação padrão, ($p^0 = 0.1$ MPa), isoftalamida, a $T = 298.15$ K	82
Tabela 6.10. Entalpia molar de sublimação padrão, ($p^0 = 0.1$ MPa), tereftalamida, a $T = 298.15$ K	83
Tabela 6.11. Energias das moléculas envolvidas no estudo dos metoxibenzoatos de metilo, hidroxibenzoatos de metilo e ftalamidas	89
Tabela 6.12. Valores calculados para as entalpias molares das reações envolvendo metoxibenzoatos de metilo, a $T=298.15$ K.	92
Tabela 6.13. Valores calculados para as entalpias molares de reação para os hidroxibenzoatos de metilo, a $T=298.15$ K	93
Tabela 6.14. Valores calculados para as entalpias molares de reação para as ftalamidas, a $T=298.15$ K	94
Tabela 7.1. Entalpias molares de formação padrão, na fase cristalina e gasosa, e entalpias molares de sublimação padrão, a $T=298.15$ K, para os compostos estudados	100
Tabela 7.2. Valores da literatura para entalpias de formação padrão no estado gasoso das moléculas auxiliares	101
Tabela 7.3. Valores das entalpias molares de formação padrão em fase gasosa para os metoxibenzoatos de metilo, a $T=298.15$ K	103
Tabela 7.4. Valores das entalpias molares de formação padrão em fase gasosa para os hidroxibenzoatos de metilo, , a $T=298.15$ K	104
Tabela 7.5. Valores das entalpias molares de formação padrão em fase gasosa para as ftalamidas, a $T=298.15$ K	105

Índice de Figuras

Figura 3.1. (a) Esquema da bomba de combustão; (b) Fotografia dos componentes da bomba	17
Figura 3.2. Esquema do sistema calorimétrico de bomba de combustão e fotografia do mesmo sem tampas (vista de topo)	18
Figura 3.3. Fotografia da bomba ligada ao sistema de recolha de CO_2 e em ampliação parte do corpo do tubo de recolha, contendo carbonato de sódio (branco)precipitado sobre a ascarite (laranja).	20
Figura 3.4. Termograma típico obtido numa experiência de combustão realizada num calorímetro isoperibol.	23
Figura 3.5. Ciclo termoquímico usado para determinar $\Delta_r U_T$ num calorímetro de bomba adiabático	29
Figura 3.6. Ciclo termoquímico usado para determinar a variação de energia interna associada ao processo de bomba $T=298.15 \text{ K}$, ΔU_{PBI}	31
Figura 4.1. Representação esquemática do Microcalorímetro Calvet	44
Figura 4.2. Curva típica de uma experiência de sublimação ou vaporização no microcalorímetro Calvet	46
Figura 4.3. Ciclo Termoquímico para o cálculo de entalpias de sublimação padrão a $T=298.15 \text{ K}$	49

1. Introdução

1.1. Âmbito e objetivo do trabalho

1.2. Compostos Estudados

Referências

1. Introdução

1.1 Âmbito e objetivo do trabalho

O presente trabalho insere-se no estudo da termoquímica de derivados de benzeno, que tem constituído um dos objetivos continuados do grupo de Energética Molecular, Colóides e Bio-Interfaces do Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto.

Com efeito, no âmbito de outros estudos de energética molecular desenvolvidos no grupo de investigação tornara-se evidente que os valores compilados na literatura para entalpia molar de formação padrão da ftalamida (1,2-benzodiamida) e dos seus isómeros, isoftalamida(1,3-benzodiamida) e tereftalamida (1,4-benzodiamida), na fase gasosa, ofereciam dúvidas sobre a respetiva credibilidade, tendo-se tornado premente para cálculos em curso a respetiva redeterminação experimental.

Devido a dificuldades na obtenção atempada da ftalamida, da isoftalamida e da tereftalamida, cujo estudo termoquímico era o objetivo primeiro do projeto a desenvolver no âmbito da preparação da tese de Mestrado em Química, começou-se por estudar dois derivados do benzoato de metilo existentes no laboratório e cujas entalpias molares de sublimação padrão haviam sido determinadas por outro investigador.

O estudo termoquímico experimental realizado para os compostos mencionados envolveu a determinação das entalpias de formação padrão em fase condensada e em fase gasosa. Os valores das entalpias molares de formação padrão dos compostos, em fase condensada, foram derivados das energias de combustão padrão, no seio de oxigénio, a $T = 298.15$ K, determinadas por calorimetria de combustão em bomba estática. Os valores das entalpias de formação padrão em fase condensada dependem das interações intra e intermoleculares no composto. A análise do efeito de substituintes na energética de compostos aromáticos e de ligações químicas é apenas possível se forem removidas as interações entre moléculas. Tal pode ser conseguido com base nos valores daqueles parâmetros em fase gasosa o que implica a determinação dos valores das respetivas entalpias molares de sublimação padrão. Estes parâmetros permitem o cálculo dos valores das entalpias de

formação em fase gasosa a partir dos respetivos valores para a fase condensada. As entalpias molares de sublimação foram determinadas neste trabalho por microcalorimetria Calvet, usando a técnica desenvolvida por Skinner et al [1].

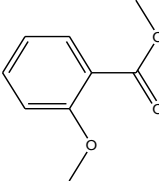
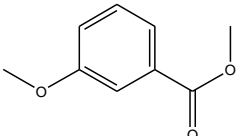
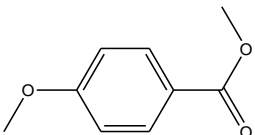
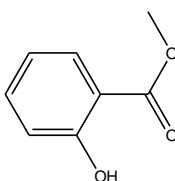
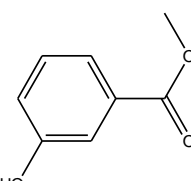
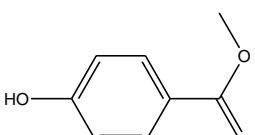
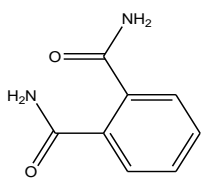
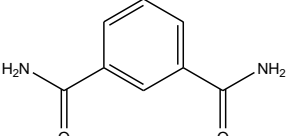
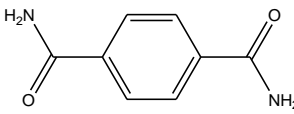
A Química Computacional é uma das áreas que tem vindo a ter grandes desenvolvimentos decorrentes de notáveis avanços quer a nível do hardware quer do software nos últimos anos. O grande progresso desta área nas últimas décadas é, em grande parte, devido à rápida evolução dos meios de cálculo, o que faz prever que num futuro não muito distante será possível obter informação fiável sobre energética de qualquer ligação química ou de qualquer molécula, sendo a Termoquímica em fase gasosa uma das suas muitas aplicações. Os cálculos teóricos *ab initio* [2] e de funcionais de densidade [3] têm sido empregues com sucesso no estudo da energética molecular, tais como determinação de estruturas moleculares, entalpias de reação, entalpias molares de formação padrão e energia de ligação química.

Assim, neste trabalho e em paralelo, determinaram-se computacionalmente as entalpias molares de formação padrão para os compostos em fase gasosa, usando diferentes métodos de cálculo baseados na Química Quântica. Numa primeira fase, procedeu-se à otimização das geometrias, recorrendo à Teoria dos Funcionais de Densidade (DFT), com o funcional híbrido B3LYP e o conjunto de funções de base 6-31G(d): obtiveram-se assim as conformações mais estáveis, as quais foram posteriormente sujeitas a análise vibracional, com vista à sua confirmação como verdadeiros mínimos na superfície de energia potencial. Efetuaram-se de seguida e utilizando as geometrias otimizadas cálculos de energia baseados na mesma metodologia e no mesmo funcional híbrido, mas com um conjunto de funções de base muito mais extenso: 6-311+G(2df,2p). Como forma de testar a qualidade dos resultados obtidos, procedeu-se ao estudo da energética destes sistemas moleculares utilizando o método compósito G3, o qual, como é bem conhecido, garante resultados de elevadíssimo rigor. As energias rigorosas, assim obtidas, permitiram determinar a entalpia de formação no estado gasoso dos compostos em estudo.

Observou-se uma boa concordância entre os resultados dos diferentes métodos de cálculo e também entre estes e os valores experimentais. No capítulo 6 desta dissertação são apresentados os resultados para ambos os estudos, experimental e computacional, bem como as estimativas para os isómeros não estudados experimentalmente.

1.2. Compostos estudados

Tabela 1.1. Nome, estrutura química e abreviatura dos composto em estudo

Nome	Estrutura Química	Abreviatura
2-metoxibenzoato de metilo		2MOBZ
3-metoxibenzoato de metilo		3MOBZ
4-metoxibenzoato de metilo		4MOBZ
2-hidroxibenzoato de metilo		2HOBZ
3-hidroxibenzoato de metilo		3HOBZ
4-hidroxibenzoato de metilo		4HOBZ
1,2-benzodiamida (Ftalamida)		FTALA
1,3-benzodiamida (Isoftalamida)		ISOFTA
1,4-benzodiamida (Tereftalamida)		TEFTA

Os compostos estudados neste trabalho são todos derivados do benzeno. Experimentalmente estudou-se o 4-metoxibenzoato de metilo (4MOBZ), o 4-hidroxibenzoato de metilo (4HOBZ), a isoftalamida (ISOFTA) e a tereftalamida (TEFTA). Os valores das entalpias molares de sublimação padrão do 4-metoxibenzoato de metilo (4MOBZ) e do 4-hidroxibenzoato de metilo (4HOBZ) foram determinados por outro investigador, usando o método Estático [8] e são apresentados na Tabela 1.2. A ftalamida (FTALA) era um dos compostos a estudar experimentalmente, contudo, devido a problemas de purificação, tal não foi possível.

Nos anos de 1971 e 1972, Hamilton [4][5][6] estudou experimentalmente a ftalamida e seus isómeros. Apresentou valores para as entalpias de formação padrão no estado condensado, obtidos por calorimetria de combustão em bomba estática, e para as entalpias de sublimação, usando o método de efusão de Knudsen que conduziram a valores de entalpias de formação no estado gasoso em grande desacordo com os valores que vieram a ser calculados computacionalmente por Stewart [7] em 2004. Estes valores são apresentados na Tabela 1.2.

No caso do 4-metoxibenzoato de metilo existe o valor da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado, publicado por Guthrie [9], $-520.9 \pm 1.6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Tabela 1.2 - Valores de literatura para os compostos em estudo

Compostos	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0}{\text{kJ.mol}^{-1}}$	$\frac{-\Delta_{\text{f}} H_{\text{g}}^0}{\text{kJ.mol}^{-1}}$	$\frac{-\Delta_{\text{f}} H_{\text{cr}}^0}{\text{kJ.mol}^{-1}}$	CAS
2MOBZ				606-45-1
3MOBZ				5368-81-0
4MOBZ	87.9 ± 0.2 [8] 87.9 ± 6.3 [9]	433.00 [9]	520.9 ± 1.6 [9]	121-98-2
2HOBZ				
3HOBZ				19438-10-9
4HOBZ	108.3 ± 0.1 [8]			99-76-0
FTALA	57.3 ± 4.2 [4]			88-96-0
ISOFTA	54.4 ± 4.2 [5]	294 [7] 382.0 ± 0.4 [5]	436.9 ± 1.0 [5]	1740-57-4
TEFTA	57.3 ± 4.2 [6]	292.0 [7] 376.0 ± 4.2 [6]	433.1 ± 1.3 [6]	300-82-0

No capítulo 7 desta dissertação são comparados os resultados da literatura e os valores determinados neste trabalho.

Computacionalmente, para além dos compostos referidos anteriormente, incluindo a ftalamida, também se estudaram os isómeros do 4MOBZ e do 4HOBZ, ou seja, o 2-metoxibenzoato de metilo (2MOBZ), o 3-metoxibenzoato de metilo (3MOBZ), o 2-hidroxibenzoato de metilo (2HOBZ) e o 3-hidroxibenzoato de metilo (3HOBZ).

Referências

- [1] Adedeji, F.A.; Brown, D.L.S.; Connor, J.A.; Leung, W.L.; Paz-Andrade, I.M.; Skinner, H.A.; J. Organometal. Chem., 97-221, 1975
- [2] Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. R.; Pople, J. A.; Ab Initio Molecular Orbital Theory, John Wiley & Sons, New York, 1985
- [3] Ribeiro da Silva, M. A. V.; Morais, V. M. F.; Matos, M. A. R.; Rio, C. M. A.; Piedade, C. M. G. S.; Structural Chemistry, **7**, 329-336, 1996
- [4] Hamilton, W. S.; Witt, L. C.; J. Chem., Eng. Data, **17**, 138, 1972
- [5] Hamilton, W. S.; Witt, L. C.; J. Chem., Eng. Data, **16**, 234-235, 1971
- [6] Hamilton, W. S.; Witt, L. C.; J. Chem., Eng. Data, **17**, 138-139, 1972
- [7] Stewart, J. J. P.; J. Mol. Model, **10**, 6-10, 2004
- [8] Comunicação Pessoal da Investigadora A. R. R. P. Almeida
- [9] Guthrie, J. P.; Pike, D. C.; Lee, Y. G.; Can. J. Chem, **70**, 1671-1682, 1972

2. Purificação dos Compostos

2. Purificação dos Compostos

Os compostos estudados no âmbito deste trabalho foram obtidos comercialmente na Aldrich e TCI com um grau de pureza compreendido entre os 97 % e os 99 %. A purificação dos compostos foi feita por sublimação a pressão reduzida até um máximo de três sublimações sucessivas.

A avaliação da pureza foi realizada por cromatografia em fase gasosa. Utilizou-se um cromatógrafo Agilent 4890A, com uma coluna semicapilar HP5 (15 m de comprimento e 0.53 mm de diâmetro) e um detetor de ionização de chama (FID) alimentado por hidrogénio (28 cm³/min) e uma mistura de azoto (30 cm³/min) e ar comprimido (307 cm³/min), como gás de arraste. O software utilizado HPGC ChemStation permitiu efetuar a aquisição de dados, bem como o tratamento de resultados

A partir da calorimetria em bomba estática conseguiu-se confirmar a pureza dos compostos, através da recolha e análise quantitativa de dióxido de carbono formado em combustões completas. A razão da massa de dióxido carbono obtida na combustão (recolhida por gravimetria) e a derivada por cálculo estequiométrico a partir da massa de amostra queimada desde que compreendida entre os valores percentuais de 99.90 e 100.10 indica em combustões completas que o composto tem um grau de pureza adequado.

Na Tabela 2.1. são apresentados os dados dos compostos estudados: origem comercial, pureza inicial do certificado de análise e a pureza determinada por cromatografia em fase gasosa. Apresenta-se também os resultados da percentagem da recolha em CO₂, obtidos nas reações de combustão.

Tabela 2.1. Origem, pureza dos compostos estudados e percentagem de recolha de CO₂

Composto	Origem	Pureza inicial ^a (%)	Pureza inicial GC ^b (%)	Pureza final GC ^b (%)	% recolha de CO ₂ ^c
4-metoxibenzoato de metilo	Aldrich	98.5	99.93	99.99	100.02 ± 0.03
4-hidroxibenzoato de metilo	Aldrich	99.0	99.98	99.98	100.00 ± 0.05
Ftalamida	TCI	100.5	98.00	95.00	---
Isoftalamida	TCI	97.6	99.90	99.90	99.94 ± 0.05
Tereftalamida	TCI	99.2	99.90	99.90	99.94 ± 0.03

^acertificado de análise do fabricante; ^bcromatografia gasosa; ^cdesvio médio

A ftalamida obtida comercialmente com uma pureza de 100.5 % foi submetida a três sublimações sucessivas a pressão reduzida, tendo-se verificado por GC que as sublimações levavam a uma diminuição de pureza das amostras (98 - 95%). Ensaíram-se recristalizações com dimetilformamida, não tendo sido possível chegar à purificação do composto.

3. Calorimetria de Combustão em Bomba Estática

3.1. Introdução

3.2. Descrição do Sistema Calorimétrico

3.3. Procedimento Experimental

3.4. Análise dos Produtos de Reação

3.4.1. Análise do dióxido de carbono e resíduos de carbono

3.4.2. Análise do Ácido Nítrico

3.5. Auxiliares de Combustão

3.6. Fundamentos Teóricos

3.6.1. Variação de Temperatura adiabática

3.6.2. Calibração do Calorímetro

3.6.3. Energia molar de combustão padrão

3.6.4. Entalpias molares de combustão e formação padrão, em fase condensada

3.6.5. Intervalos de Incerteza

Referências

3. Calorimetria de Combustão em Bomba Estática

3.1. Introdução

Para compostos orgânicos com baixa reatividade, sólidos ou líquidos, a calorimetria de combustão é o método experimental usado para a determinação de entalpias de formação. A reação de combustão deve ser completa, rápida, sem reações laterais e os estados inicial e final facilmente caracterizados com precisão.

No âmbito deste trabalho, o calorímetro de bomba estática usado foi do tipo isoperibol. Um calorímetro do tipo isoperibol é constituído pelo calorímetro propriamente dito (bomba e vaso calorimétrico com água), onde ocorre a reação e pela sua envolvente (banho termostático) designada por “vizinhanças”. A temperatura dessas “vizinhanças” mantém-se constante, independente das variações observadas na temperatura do calorímetro propriamente dito. As “vizinhanças” têm uma capacidade calorífica muito elevada e a resistência térmica entre estas e o vaso calorimétrico, em que se dá o processo em estudo, é bem estabelecida [1]. Assim, na ausência de qualquer perturbação (períodos anterior ou posterior a uma experiência), a temperatura do calorímetro, T , tende para a temperatura das vizinhanças, T_v , obedecendo à lei de arrefecimento de Newton:

$$\frac{dT}{dt} = -G(T - T_v) \quad 3.1$$

ou

$$\frac{dQ}{dt} = -k(T - T_v) \quad 3.2$$

em que

$$\frac{dT}{dt} \text{ - variação da temperatura do calorímetro no tempo;}$$

$\frac{dQ}{dt}$ - fluxo de calor entre calorímetro propriamente dito e as "vizinhanças";

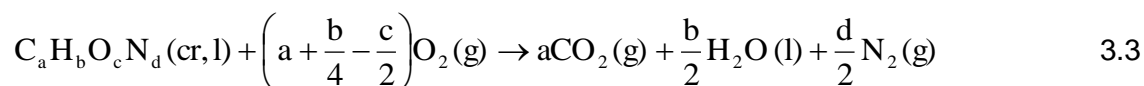
G - inverso da constante de tempo na equação integrada para as temperaturas;

k - constante de arrefecimento de Newton, produto de G pelo valor da capacidade calorífica do calorímetro mais conteúdos.

Estes calorímetros são os mais indicados para estudos de reações relativamente rápidas, já que para reações mais lentas, devido às trocas de calor com as "vizinhanças", a correção à variação de temperatura observada durante o período reacional (estas trocas estão presentes também neste período) é bastante significativa relativamente à que é devida apenas à reação, podendo conduzir a erros.

A reação de combustão deve ser completa e com produtos bem conhecidos pelo que ocorre num recipiente fechado, denominado bomba, na presença de oxigénio a elevada pressão. A natureza e extensão de outras reações e processos envolvidos no processo de combustão (combustão de auxiliares, como algodão e n-hexadecano, a formação de ácido nítrico ou de vestígios de carbono, dissolução de gases na água dentro da bomba) devem estar bem estudados, uma vez que a determinação experimental da energia da reação de combustão de um composto envolve, não só a medição calorimétrica da quantidade de energia, mas também uma caracterização rigorosa, quantitativa e qualitativa, do sistema químico antes e após reação.

Para compostos contendo apenas carbono, oxigénio, hidrogénio e azoto, a reação de combustão pode ser traduzida pela seguinte equação química:



3.2. Descrição do sistema calorimétrico

O sistema calorimétrico usado neste trabalho foi construído no Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto com base no esquema do calorímetro de Dickinson [2]. A sua descrição detalhada encontra-se na literatura [3][4]; por isso, apenas será feita uma descrição dos aspetos mais significativos.

A bomba estática utilizada, modelo 1108, Figura 3.1, é comercializada por Parr Instruments Company, Illionois, E.U.A.. É fabricada em aço inox, o volume interno é de

0.342 dm³, podendo suportar uma pressão de 20MPa, pois as suas paredes possuem uma espessura suficiente.

A parte superior da bomba (tampa) contém duas válvulas, uma de entrada (A) e outra de saída de gases (B), e dois elétrodo, C e D, colocados num plano perpendicular ao que contém as válvulas. Como a descarga elétrica se faz através de um destes elétrodo, este (C) encontra-se isolado do resto da bomba ocorrendo assim a ignição da amostra. Ao outro elétrodo encontra-se adaptado um anel (E) onde se coloca o cadinho de platina (F) com a amostra do composto. Um anel (G) roscado em torno do corpo da bomba assegura o fecho hermético da mesma - ver Figura 3.1

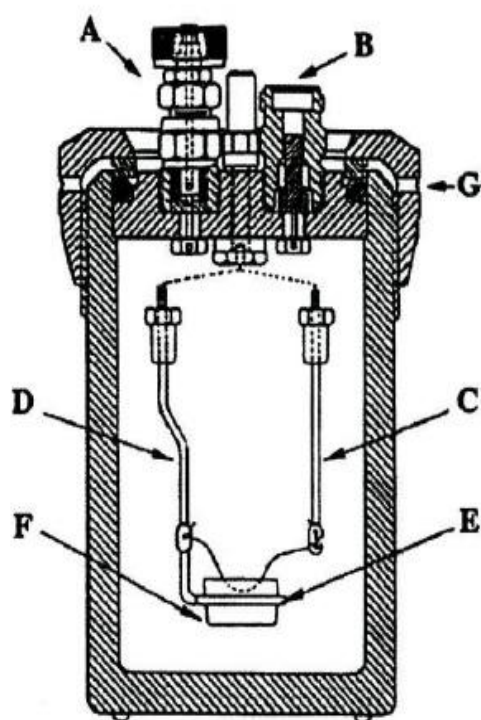


Figura 3.1 (a) Esquema da bomba de combustão: A-válvula de entrada de gases, B- válvula de saída de gases, C- elétrodo isolado, D-elétrodo com suporte, E - anel de suporte de cadinho, F - cadinho, G - anel; (b) Fotografia dos componentes da bomba: I-Corpo de bomba, II - tampa, III - anel de selagem.

O sistema calorimétrico está esquematicamente representado na figura 3.2

O vaso calorimétrico (B) é um recipiente de forma cilíndrica em cobre cromado, tal como a respetiva tampa. Dentro do vaso, na sua base, existe um suporte em forma de anel (D) onde a bomba pousa e encaixa. Num tubo lateral anexado e em comunicação com o vaso encontra-se um agitador de pás (C), que promove a circulação eficaz da água no vaso em torno da bomba (A). A tampa do vaso contém dois orifícios, um para a passagem da ligação (F) do elétrodo isolado à unidade de ignição e outro para a introdução da sonda (G) do termómetro de quartzo Hewlett-Packard (modelo HP2804A), com uma precisão de $\pm 10^{-4}$ K. Através do programa "Labtermo" [5]

(instalado no computador) é feita a aquisição de valores de temperatura em intervalos de 10s, e a sua representação gráfica em função do tempo. Ainda na tampa do vaso calorimétrico, na parte interior encontra-se soldado um tubo em cobre que contém uma resistência de aquecimento (E) ($\sim 300 \Omega$). O banho termostático (“vizinhanças”) consiste num recipiente de forma cilíndrica (I) contendo água, sendo a sua temperatura mantida constante a $(301,650 \pm 0,001) \text{ K}$ por ação de um controlador de temperatura Tronac (modelo PTC 41), de uma resistência de aquecimento (L) de uma serpentina (M), onde corre a água de refrigeração e por um sistema de agitação (J) que faz circular a água do banho de forma eficaz.

Dentro do banho termostático encontra-se um recipiente metálico (H) onde se introduz o vaso calorimétrico (B). As paredes dos dois vasos são em toda a sua extensão equidistantes (1 cm).

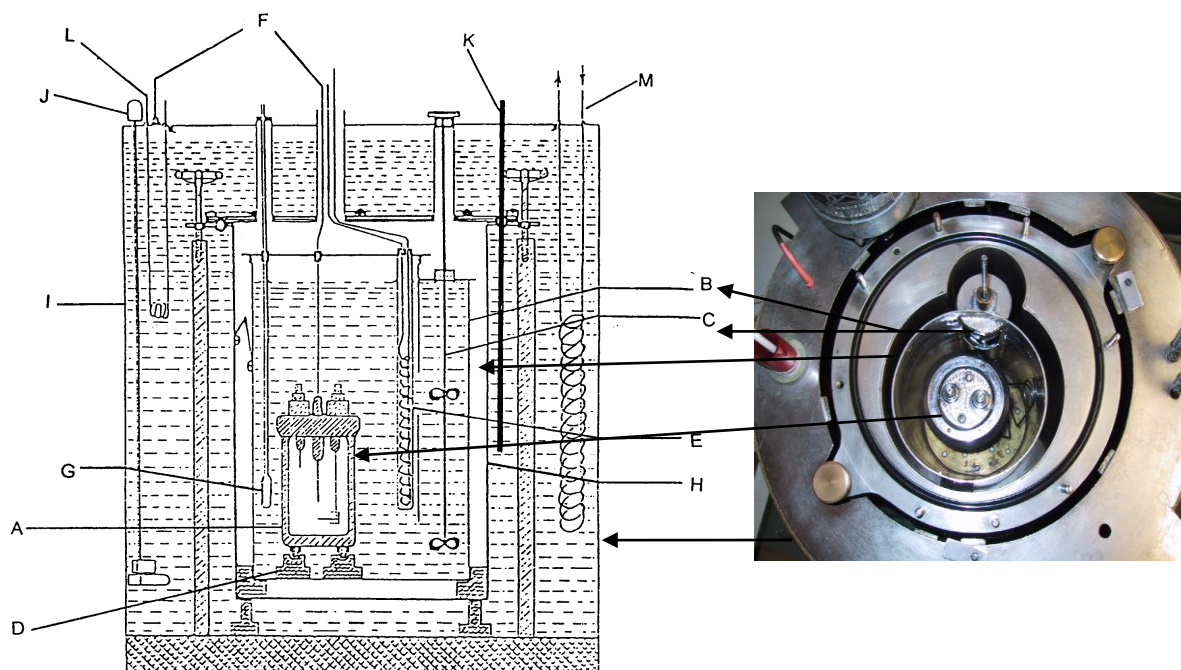


Figura 3.2. - Esquema do sistema calorimétrico de bomba de combustão e fotografia do mesmo sem tampas (vista de topo): A - bomba estática de combustão; B - vaso calorimétrico; C - agitador de pás; D - suporte em forma de anel; E - resistência de aquecimento; F - ligação à unidade de ignição; G - sonda do termómetro de quartzo; H - recipiente metálico; I - banho termostático; J - agitador; K - "sensor" do controlador da temperatura; L - resistência de aquecimento; M - serpentina de refrigeração.

3.3. Procedimento Experimental

Para compostos sólidos, começa-se por fazer a pastilha com o auxílio de uma prensa. Depois, usando um balança analítica, Metler AE240 com uma precisão de

$\pm 1 \times 10^{-5}$ g, pesa-se um fio de algodão, um fio de platina e o cadinho, previamente calcinado. De seguida, já com a pastilha dentro do cadinho, obtém-se a massa do composto por diferença e que é posteriormente corrigida para vazio. Neste trabalho, para o composto 4-hidroxibenzoato de metilo, usou-se *n*-hexadecano, como auxiliar de combustão e, por conseguinte, faz-se uma nova pesagem (cadinho + pastilha + *n*-hexadecano).

Com o fio de platina ligam-se os dois elétrodos da bomba. Dá-se um nó em torno do fusível de platina com uma das extremidades do fio de algodão (rastilho) e a outra coloca-se debaixo da pastilha. Pipeta-se $1,00 \text{ cm}^3$ de água desionizada e coloca-se no fundo da bomba. Monta-se a bomba e faz-se o desarejamento da mesma duas vezes consecutivas enchendo-a com oxigénio a 1.5 MPa e esvaziando-a de seguida. Por fim enche-se com oxigénio a 3 MPa.

Numa balança Mettler PM 11-N, com precisão $\pm 10^{-1}$ g, pesa-se o vaso calorimétrico vazio e com água destilada (3116.3 g de água pesada). Coloca-se a bomba dentro do vaso calorimétrico e depois este é inserido dentro do vaso metálico. O vaso metálico é então submerso no banho termostatzado. Faz-se a ligação elétrica para a ignição e coloca-se o sensor do termómetro de quartzo.

Quando a água do vaso calorimétrico atinge uma temperatura de $\pm 297.96 \text{ K}$ inicia-se o registo de temperaturas de forma a obter 100 registos antes da ignição da amostra. À temperatura de 298.15 K faz-se a descarga elétrica que provoca a ignição da amostra e deixa-se a experiência decorrer até se obter mais de 200 registos de temperaturas.

No final da experiência retira-se o termómetro de quartzo, desligam-se os cabos elétricos e a bomba é retirada do interior do vaso calorímetro, procedendo-se à análise dos produtos de reação de combustão.

3.4. Análise dos Produtos de Reação

3.4.1. Análise do dióxido de carbono e resíduos de carbono

Algumas experiências de combustão têm como produtos vestígios de carbono que requerem uma valiação mássica rigorosa, para se conhecer a correção energética devida a este processo lateral indesejável. Caso o resíduo de carbono seja inferior a 0,5 mg, e esteja confinado ao cadinho, através da diferença de massas do cadinho com o carbono e depois de calcinado, obtém-se a massa de carbono. Caso o carbono

não esteja confinado ao cadinho, ou a massa de carbono seja superior ao valor referido anteriormente, a experiência é rejeitada.

Um método alternativo para se saber se a reação foi completa é através da avaliação da quantidade de dióxido de carbono formado na reação. O método de recolha de CO_2 [4] foi introduzido por Jessup [6], Prosen e Rossini [7] e permite adicionalmente minimizar os erros sistemáticos, como impurezas das amostra (as quais conduzem a recolhas acima ou abaixo dos 100,00 %) e ainda erros resultantes de mau manuseamento da pastilha (recolhas baixas)

A quantidade de dióxido de carbono formado é determinada por gravimetria [8]. O CO_2 contido no interior da bomba é recolhido num sistema (Figura 3.3.) constituído por um tubo de vidro em U, contendo perclorato de magnésio anidro (Fluka, $\geq 99.0\%$), ligado em série a dois tubos de vidro, em que as respetivas cabeças contêm perclorado de magnésio e os corpos dos tubos contêm ascarite (Aldrich, Ascarite II®, 8-20 mesh).

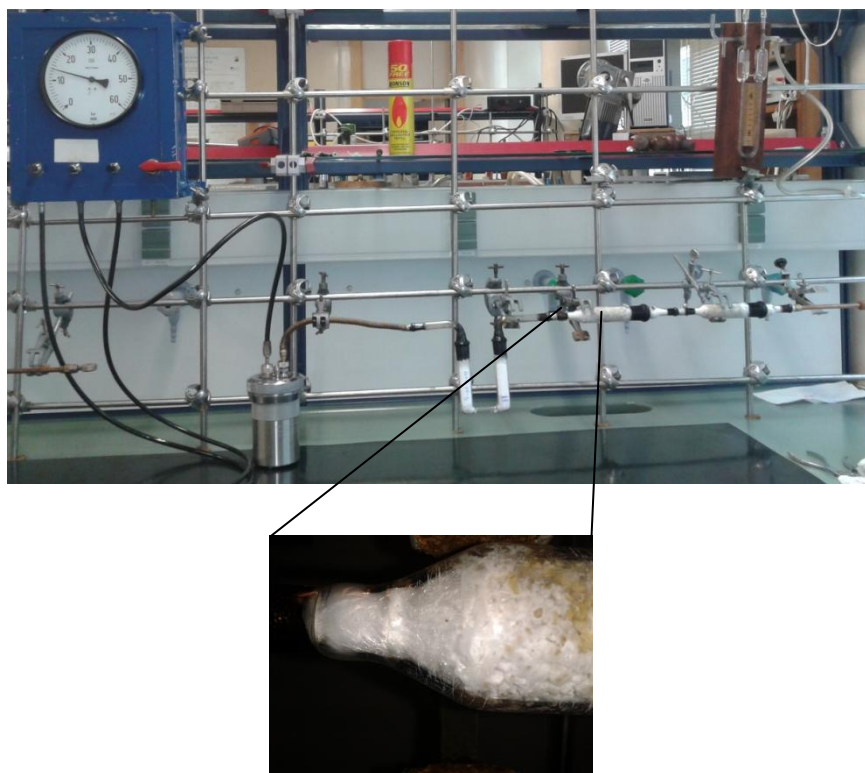
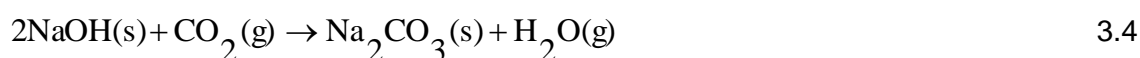


Figura 3.3 - Fotografia da bomba ligada ao sistema de recolha de CO_2 e em ampliação parte do corpo do tubo de recolha, contendo carbonato de sódio (branco) precipitado sobre a ascarite (laranja).

Este sistema é então ligado à bomba através da válvula de saída dos gases. Faz-se um controlo do fluxo de saída dos gases de forma lenta, através de um manómetro contendo líquido manométrico - ftalato de butilo - até que a pressão no interior da bomba iguale à pressão atmosférica. Fecha-se completamente a válvula de saída e enche-se a bomba com oxigénio a 1.5 MPa, efetuando-se de seguida a evacuação dos gases. Repete-se este processo de extração mais uma vez. Durante a evacuação, o dióxido de carbono reage com o hidróxido de sódio existente no corpo do tubo (ascarite: hidróxido de sódio sobre sílica), sendo a reação descrita pela seguinte equação química [8].

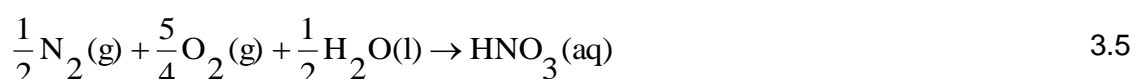


A água gasosa formada na reação fica retida no perclorato de magnésio existente nas cabeças dos tubos.

Desmonta-se o sistema e os tubos são recolhidos e pesados cerca de 24 horas depois da experiência numa balança Mettler Toledo AT201 com uma precisão de $\pm 1 \times 10^{-5}$ g. Como os tubos são pesados antes e depois do processo de recolha dos gases, a massa de CO_2 é então obtida por diferença e corrigida para vazio.

3.4.2. Análise do ácido nítrico

Para compostos orgânicos que contenham apenas carbono, hidrogénio e oxigénio a quantidade de ácido nítrico aquoso formado resulta do azoto estar presente como impureza no oxigénio (usado para desarejar e pressurizar a bomba) como contaminante. Quando os compostos tem azoto, a quantidade de ácido nítrico formada é significativamente superior, pois 10% do azoto do composto origina ácido nítrico e não azoto molecular. A reação de formação do ácido nítrico aquoso pode ser descrita pela seguinte equação química:



A determinação do HNO_3 deve ser rigorosa pois a energia envolvida nesta reação é uma parcela significativa da energia global do processo que decorre na bomba.

Com água desionizada lava-se o conteúdo da bomba e a sua tampa para dentro de um matraz a fim de realizar uma titulação e determinar a quantidade de ácido nítrico formado. Nesta titulação, o titulante usado foi solução aquosa de NaOH e o indicador foi o vermelho de metilo.

3.5. Auxiliares de combustão

Em calorimetria, deve-se garantir que a reação de combustão seja completa. Por isso, em alguns casos é necessário recorrer a determinadas substâncias, indutoras de combustões suaves e completas [9], vulgarmente chamadas auxiliares de combustão.

Neste trabalho, só foi necessário o uso de auxiliar de combustão, n-hexadecano, para o 4-hidroxibenzoato de metilo. A energia mássica de combustão padrão do n-hexadecano, $\Delta_c U^\circ = -(47132.7 \pm 2.6) \text{ J.g}^{-1}$, foi obtida a partir da média dos valores determinados por diferentes investigadores.

3.6. Fundamentos Teóricos

3.6.1. Variação de temperatura adiabática

Numa reação de combustão a variação de energia pode refletir-se na alteração de algumas propriedades do sistema, tais como, volume, pressão ou a temperatura. Nas experiências de calorimetria de combustão a variação de temperatura corresponde à energia associada à queima do composto.

Se a experiência ocorrer em condições perfeitamente adiabáticas, a variação da temperatura adiabática, ΔT_{ad} , é definida como sendo a variação de temperatura observada no calorímetro nessas condições. Como o calorímetro usado neste trabalho não é do tipo "adiabático" mas sim do tipo isoperibol, a variação de temperatura observada, ΔT_{obs} , não se deve apenas à quantidade de calor libertada no processo em estudo, mas também à transferência de calor entre o vaso calorimétrico e o banho termostático e ao calor de agitação da água contida no vaso calorimétrico.

A Figura 3.4. mostra um termograma típico obtido numa experiência de combustão num calorímetro do tipo isoperibol. Existem três períodos distintos: período inicial, período principal e período final. No período inicial e no período final, a variação

de temperatura observada no calorímetro é unicamente devida à transferência de calor entre o calorímetro e banho termostático (vizinhanças) e ao calor de agitação da água no vaso calorimétrico. Já no período principal observa-se um aumento de temperatura acentuado, que resulta da reação de combustão exotérmica e também da transferência de calor entre o calorímetro e o banho termostático e do calor de agitação.

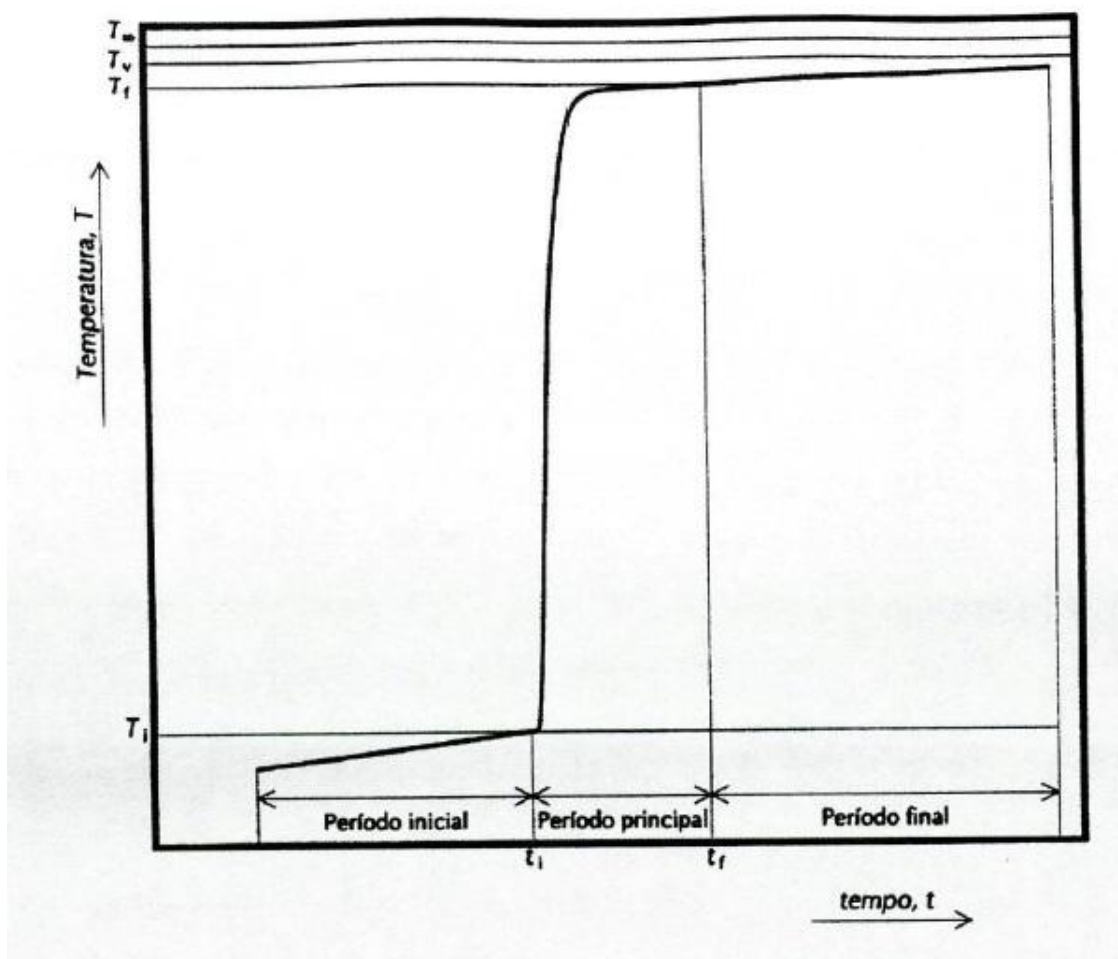


Figura 3.4. Termograma típico obtido numa experiência de combustão realizada num calorímetro isoperibol.

Assim, a variação de temperatura adiabática, ΔT_{ad} , é calculada a partir da variação de temperatura observada ($T_f - T_i$), através da seguinte equação

$$\Delta T_{ad} = (T_f - T_i) - \Delta T_{corr} \quad 3.6$$

em que

T_i - temperatura do calorímetro no início do período principal;

T_f - temperatura do calorímetro no final do período principal;

ΔT_{corr} - correção para a transferência de calor entre o vaso calorímetro e o banho termostático e para o calor de agitação.

O cálculo de ΔT_{ad} encontra-se descrito por Coops et al [10], tendo como base os seguintes pressupostos:

-temperatura do vaso calorimétrico, T , e do banho termostático, T_v , devem ser uniformes;

-a variação da temperatura produzida pelo calor de agitação, μ , deve ser constante;

-a variação de temperatura devida à transferência de calor entre o banho termostático e o calorímetro obedece à lei de arrefecimento de Newton.

A lei de arrefecimento de Newton diz-nos que a variação de temperatura observada no calorímetro na ausência de reação é proporcional à diferença de temperatura entre o calorímetro e as vizinhanças.

Assim, a taxa de variação da temperatura, $\frac{dT}{dt}$, nos períodos inicial e final, é descrita por

$$\frac{dT}{dt} = \mu + G(T_v - T) \quad 3.7$$

em que

μ - constante que depende do calor de agitação;

G - constante de arrefecimento do calorímetro.

Ao fim de um tempo longo, considerado "infinito", o vaso calorimétrico atinge um estado estacionário, ou seja, $\frac{dT}{dt} = 0$, e a temperatura do calorímetro, T , atingirá um valor de convergência, T_c ou T_∞ , superior a T_v .

Então,

$$\frac{dT}{dt} = 0 = \mu + G(T_v - T_c) \quad 3.8$$

Temos então que,

$$\mu = -G(T_v - T_c) \quad 3.9$$

Substituindo na equação 3.8 temos,

$$\frac{dT}{dt} = -G(T_c - T) \quad 3.10$$

Integrando a equação anterior, para os períodos inicial e final temos:

$$\text{período inicial} \quad T = T_c - (T_c - T_i) \exp[-G(t - t_i)] \quad 3.11$$

$$\text{período final} \quad T = T_c - (T_c - T_f) \exp[-G(t - t_f)] \quad 3.12$$

Em que T_i e T_f são, respetivamente, as temperaturas nos instantes de tempo inicial, t_i , e final, t_f , do período principal.

Representado por g a variação de temperatura com o tempo tem-se

$$g = \frac{dT}{dt} = G(T_c - T) \quad 3.13$$

Como os períodos inicial e final são relativamente curtos, as curvas exponenciais que definem estes períodos podem ser aproximadas por funções lineares de t , ou seja,

$$T = a + g_{1(2)} \times t \quad 3.14$$

Com,

$$g_{1(2)} = \left(\frac{dT}{dt} \right)_{1(2)} \quad 3.15$$

em que $g_{1(2)}$ representa a variação média de temperatura em função do tempo para as temperaturas médias T_1 e T_2 , correspondentes, respetivamente, aos períodos inicial e final.

Então, a partir da equação 3.13 temos:

$$G = \frac{g_1 - g_2}{T_2 - T_1} \quad 3.16$$

Podemos então calcular a temperatura de convergência, T_c , através das seguintes equações,

$$T_c = \frac{g_1}{G} + T_1 \quad 3.17$$

$$T_c = \frac{g_2}{G} + T_2 \quad 3.18$$

Conhecendo a temperatura de convergência, o valor da correção de temperatura, ΔT_{corr} , obtém-se através da integração para o período inicial

$$\Delta T_{\text{corr}} = G \int_{t_i}^t (T_c - T) dt = G(T_c - T_m) \times (t_f - t_i) \quad 3.19$$

em que T_m corresponde à temperatura média do período principal, t_i e t_f aos tempos correspondentes ao início e final do período principal, respetivamente.

T_m é dado por

$$T_m = \frac{1}{t_f - t_i} \int_{t_i}^t T(t) dt \quad 3.20$$

A determinação de T_m , pela equação 3.20, implica o conhecimento da função $T=f(t)$ para o período principal, o que é impossível, pelo que o valor de T_m , tem de ser obtido por integração gráfica ou numérica. Neste trabalho, utilizou-se o método de Regnault-Pfaundler [10] [11]. Neste método, a área sob a curva que define o período principal é dividida num número conveniente de trapézios, neste caso 100, de modo a aproximar

o mais possível a função $T=f(t)$. A cada trapézio corresponde uma temperatura média T'_m , e o valor de T_m é obtido com base na média pesada de todas as temperaturas médias. O peso de cada valor de T'_m corresponde ao comprimento da base do respetivo trapézio, que é sempre igual, uma vez que os valores de temperatura foram registados a intervalos de tempo constantes de 10s. O valor de T_m é então dado por

$$T_m = \frac{T_1 + 2(T_1 + T_2 + \dots + T_n) + T_f}{2n + 2} \quad 3.21$$

O cálculo da variação de temperatura adiabática, ΔT_{ad} , pelo método de Regnault-Pfaundler foi efetuado para cada experiência usando o programa de computador "Labtermo"[5].

3.6.2. Calibração do Calorímetro

Num calorímetro medem-se variações de temperatura, que traduzem o calor libertado ou absorvido pela reação a volume constante ou a pressão constante, conforme o tipo de calorímetro. Determinam-se pois variações de energia interna ou de entalpia devidas a uma reação, desde que se conheça o valor do equivalente energético do calorímetro, E . Com efeito, o equivalente energético, E , é a quantidade de energia necessária para elevar a temperatura do calorímetro em uma unidade e é determinado experimentalmente medindo a variação de temperatura que se observa (sendo esta corrigida posteriormente para condições adiabáticas (ΔT_{ad})) por aplicação de uma quantidade de energia rigorosamente conhecida.

Então, o equivalente energético é determinado a partir dos valores de Q e ΔT_{ad} através da seguinte equação:

$$E = \frac{Q}{\Delta T_{ad}} \quad 3.22$$

em que Q é a quantidade de calor que provoca a elevação de temperatura adiabática, ΔT_{ad} .

Em calorimetria de combustão as experiências de calibração podem ser elétricas ou a partir da combustão, de um padrão termoquímico, normalmente ácido

benzóico, quando se estudam por combustão compostos contendo C, H, N e O. O valor da energia mássica de combustão do ácido benzóico, $\Delta_c u$, padrão termoquímico, é estabelecido por laboratórios de certificação, e transferível para as experiências de calibração noutros laboratórios, desde que essas experiências sejam realizadas nas condições de certificação, ou seja :

- reação de combustão realizada numa bomba com volume constante, em seio de oxigénio, à pressão inicial de 3.04 MPa e à temperatura de 298.15K;
- valores das massas de ácido benzóico e de água colocadas na bomba numericamente iguais ao triplo do volume interno da bomba.

Este tipo de calibração é denominada de calibração química e é o que se usou no decorrer deste trabalho. Atualmente, as calibrações elétricas só são efetuadas nos calorímetros instalados nos laboratórios de certificação, uma vez que é requerido um equipamento específico e dispendioso.

Como uma experiência de combustão em bomba estática (volume constante) tem como objetivo a quantificação da diferença de energia interna entre o estado inicial e final da reação estes tem que ser bem definidos, sendo necessário o conhecimento rigoroso da temperatura e composição inicial e final do sistema.

Caso a reação se desse num calorímetro perfeitamente adiabático, todo o calor libertado ou consumido pela reação iria traduzir-se numa variação de temperatura do mesmo e conseqüentemente a variação de energia interna observada seria nula, pois

$$U(\text{estado final}, T_f) = U(\text{estado inicial}, T_i) \quad 3.23$$

Mas, o que se pretende conhecer é a variação da energia interna da reação a uma temperatura constante de referência T , $\Delta_r U_T$, ou seja:

$$\Delta_r U_T = U(\text{estado final}, T) - U(\text{estado inicial}, T) \neq 0 \quad 3.24$$

Considere-se então o seguinte ciclo termoquímico

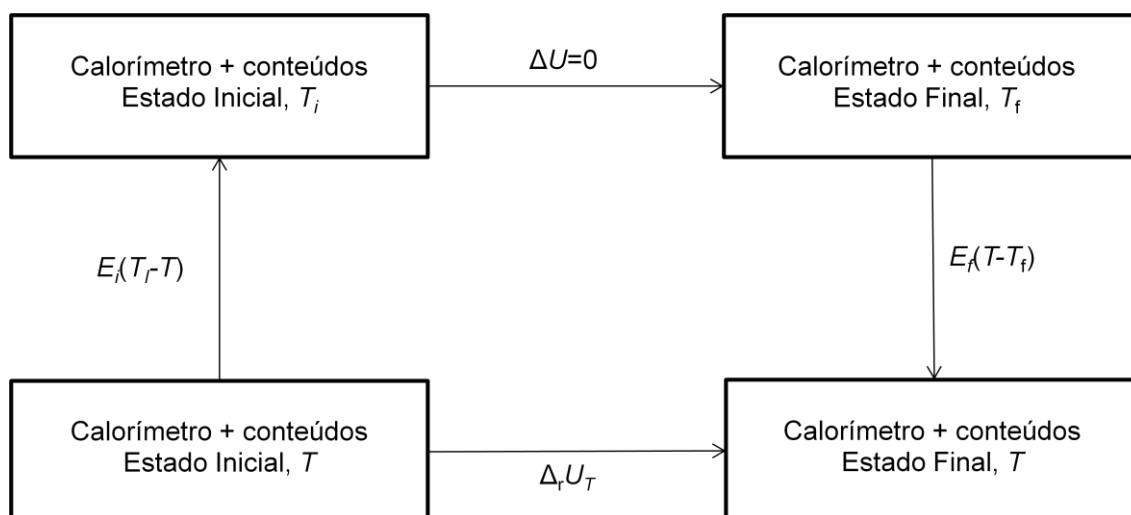


Figura 3.5. - Ciclo termoquímico usado para determinar $\Delta_r U_T$ num calorímetro de bomba adiabático

Deste ciclo deduz-se a seguinte equação que permite determinar $\Delta_r U_T$, valor da variação de energia interna :para uma reação a decorrer a uma temperatura constante de referência T , num calorímetro de bomba perfeitamente adiabático, à temperatura T ,

$$\Delta_r U_T = E_i(T_i - T) + 0 + E_f(T - T_f) \quad 3.25$$

em que

E_i corresponde ao equivalente energético do calorímetro nas condições iniciais (contendo reagentes)

E_f corresponde ao equivalente energético do calorímetro nas condições finais (contendo produtos).

Admite-se E_i e E_f constantes para os intervalos de temperatura $[T_i; T]$ e $[T; T_f]$, respetivamente.

E_i e E_f terão valores diferentes e podem ser decompostos na soma de duas parcelas, uma devida ao equivalente energético dos conteúdos da bomba, antes e após reação, ε_i e ε_f , respetivamente, e outra relativa ao equivalente energético do calorímetro sem conteúdos, ε_{cal} , igual para as condições iniciais e finais de bomba.

Temos então

$$E_i = \varepsilon_i + \varepsilon_{cal} \quad 3.26$$

$$E_f = \varepsilon_f + \varepsilon_{cal} \quad 3.27$$

Os valores de ε_i e ε_f são calculados a partir do somatório das capacidades caloríficas das espécies presentes na bomba antes e após reação [12], perfeitamente conhecidos

$$\begin{aligned} \varepsilon_i = & c_v(O_2)n_i(O_2) + c_p(H_2O,l)m(H_2O,l) + c_v(H_2O,g)n_i(H_2O,g) + \\ & + c_p(\text{composto})m(\text{composto}) + c_p(\text{Pt})m(\text{Pt}) + c_p(\text{alg})m(\text{alg}) \end{aligned} \quad 3.28$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_f = & c_v(O_2)n_f(O_2) + c_v(H_2O,g)n_f(H_2O,g) + c_v(CO_2,g)n(CO_2) + \\ & + c_p(\text{Pt})m(\text{Pt}) + c_p(\text{sol})m(\text{sol}) \end{aligned} \quad 3.29$$

em que

$c_v(O_2)$, $c_v(H_2O,g)$ e $c_v(CO_2,g)$, representam, respetivamente, a capacidade calorífica molar a volume constante do oxigénio, da água e do dióxido carbono;

$c_p(H_2O,l)$, $c_p(\text{composto})$, $c_p(\text{Pt})$, $c_p(\text{alg})$ e $c_p(\text{sol})$ representam, respetivamente, a capacidade calorífica mássica a pressão constante da água líquida, do composto, do fio de platina, do algodão e da solução final;

$n_i(O_2)$ e $n_f(O_2)$ representam a quantidade de oxigénio gasoso existente na bomba antes e depois da combustão, respetivamente;

$n_i(H_2O,g)$ e $n_f(H_2O,g)$ representam a quantidade de água, em fase gasosa, existente na bomba antes e depois combustão, respetivamente;

$n_f(CO_2,g)$ a quantidade de dióxido de carbono molecular formada;

$m(H_2O,l)$, $m(\text{composto})$, $m(\text{Pt})$, $m(\text{alg})$ e $m(\text{sol})$ são, respetivamente, as massas de água, na fase líquida, de composto, de platina, de algodão e da solução final.

O valor de ε_{cal} é determinado, para cada experiência de calibração com ácido benzóico, usando o ciclo termoquímico:

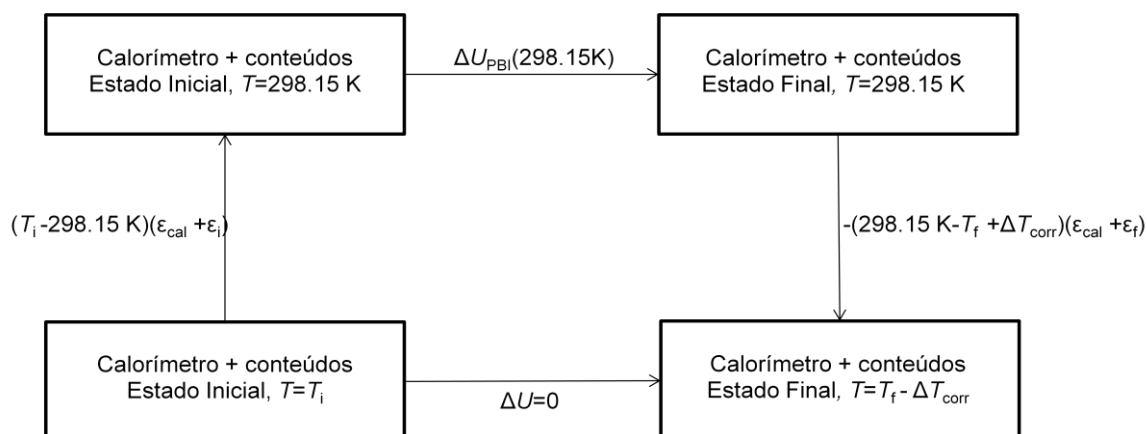


Figura 3.6. Ciclo termoquímico usado para determinar a variação de energia interna associada ao processo de bomba $T=298.15\text{ K}$, ΔU_{PBI}

Deste ciclo deduz -se:

$$\Delta U_{PBI}(298.15\text{ K}) = -\varepsilon_{\text{cal}} \Delta T_{\text{ad}} + \varepsilon_i (T_i - 298.15\text{ K}) + \varepsilon_f (298.15\text{ K} - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) \quad 3.30$$

A variação de energia associada ao processo isotérmico de combustão de ácido benzóico, à temperatura de referência $T = 298,15\text{ K}$, $\Delta U_{PBI}(298.15\text{ K})$, é calculável usando a seguinte relação:

$$\Delta U_{PBI} = \Delta U_{AB} + \Delta U_{\text{alg}} + \Delta U_{\text{HNO}_3} - \Delta U_{\text{carbono}} + \Delta U_{\text{ign}} \quad 3.31$$

em que

ΔU_{AB} representa a energia de combustão do ácido benzóico nas condições da bomba, calculado usando o valor certificado da energia mássica de combustão do ácido benzoico, $\Delta_c u(\text{AB}) = -(26434 \pm 3)\text{ J.g}^{-1}$ [16] e a massa de ácido benzoico,

ΔU_{alg} representa a energia de combustão do fio de algodão ($\text{C}_{1688}\text{H}_{0.8431}$), correspondente ao produto entre a massa de algodão e o valor da energia mássica de combustão padrão do algodão, $\Delta_c u_{\text{alg}}^0 = -16250\text{ J.g}^{-1}$ [10])

ΔU_{HNO_3} representa a energia de formação de uma solução de ácido nítrico $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ (equação 3.5), sendo $\Delta U_m^0(\text{HNO}_3) = -59.7\text{ kJ.mol}^{-1}$ [13]

ΔU_{ign} representa a energia de ignição calculada por $\Delta U_{\text{ign}} = -\frac{1}{2}C(V_i^2 - V_f^2)$ em que C é

a capacidade do condensador e V_i e V_f os valores da diferença de potencial do condensador, antes e após a descarga, respetivamente

$\Delta U(\text{carbono})$ representa a energia de combustão do carbono e, corresponde ao produto entre a massa de carbono e o respetivo valor de energia específica de combustão padrão, $\Delta_c u_{\text{carb}}^0 = -33 \text{ kJ.g}^{-1}$ [14].

Conhecido o valor $\Delta U_{\text{PBI}}(298.15 \text{ K})$, facilmente se deriva o valor de ε_{cal} , referido a uma massa padrão de água no calorímetro. Nas experiências em que a massa de água calorimétrica é ligeiramente diferente do valor de referência, sendo essa diferença $\Delta m(\text{H}_2\text{O})$, usa-se um valor corrigido de ε_{cal} , $\varepsilon'_{\text{cal}}$, calculável pela expressão:

$$\varepsilon'_{\text{cal}} = \varepsilon_{\text{cal}} + c_p(\text{H}_2\text{O}, l) \times \Delta m(\text{H}_2\text{O}) \quad 3.32$$

O programa utilizado para o cálculo de ε_{cal} foi "Calbomb.XLS" [18]

No presente trabalho, efetuaram-se calibrações em diferentes momentos. Nas primeiras calibrações, usou-se ácido benzóico comercial p.a., cuja pureza foi determinada por outro investigador [15]. Posteriormente usou-se, ácido benzóico (NBS Standart Reference Material ® 39j) $\Delta_c u = -(26434 \pm 3) \text{ J.g}^{-1}$ [16], tendo-se obtido valores de ε_{cal} dentro do valor médio determinado por outros investigadores com este mesmo padrão termoquímico

3.6.3. Energia molar de combustão padrão.

A variação de energia associada ao processo de combustão de compostos em estudo, realizado nas condições de bomba, à temperatura de referência de 298.15 K, $\Delta U_{\text{PBI}}(298.15 \text{ K})$, é derivada da variação de temperatura observada corrigida para condições adiabáticas, ΔT_{ad} , e do valor estabelecido para o equivalente energético do calorímetro com a bomba vazia, ε_{cal} , considerando o ciclo termoquímico representado em cima para cálculo de ε_{cal} . Com efeito desse ciclo deduz-se a equação anteriormente apresentada, onde agora a incógnita é $\Delta U_{\text{PBI}}(298.15 \text{ K})$, ou seja,

$$\Delta U_{\text{PBI}}(298.15 \text{ K}) = (T_i - 298.15 \text{ K})\varepsilon_i + (298.15 \text{ K} - T_f + \Delta T_{\text{corr}})\varepsilon_f - \Delta T_{\text{ad}}\varepsilon_{\text{cal}} \quad 3.33$$

Nas experiências de combustão realizadas no calorímetro de bomba estática, a ignição da amostra é realizada à temperatura de 298.15 K, pelo que para o cálculo de

$\Delta U_{\text{PBI}}(298.15 \text{ K})$ apenas é necessário conhecer o valor de ε_i uma vez que o primeiro termo ($T_i - 298.15 \text{ K}$) na equação 3.33 se anula.

A partir de ΔU_{PBI} é possível obter o valor de energia interna para a reação de combustão padrão do composto, em que os reagentes e produtos estão nos respetivos estados padrão (à pressão de 0,1 MPa) e à temperatura de referência (298,15K), descontando todas as contribuições energéticas devidas à combustão de algodão, de qualquer auxiliar de combustão e da formação de ácido nítrico e ainda um parâmetro energético, ΔU_{Σ} que faz todas correções, para o estado padrão. Estas correções ΔU_{Σ} designadas por correções de Washburn [17] são efetuadas usando uma folha de cálculo intitulada "WashburnXLS" [18].

As correções a aplicar nos resultados experimentais foram descritos em 1933 por Washburn [17] mas apenas para compostos contendo só carbono, hidrogénio e oxigénio. Outros investigadores, posteriormente, alargaram estas correções para compostos contendo diferentes elementos. Hubbard, Scott e Waddington [12] apresentaram um tratamento sistemático para compostos orgânicos contendo enxofre que com modificações apropriadas foi usado para compostos orgânicos contendo azoto [19].

ΔU_{Σ} é composto por duas parcelas:

$$\Delta U_{\Sigma} = \Delta U_{\Sigma}(i) + \Delta U_{\Sigma}(f) \quad 3.34$$

Para o cálculo de $\Delta U_{\Sigma}(i)$, as contribuições mais significativas são devidas aos seguintes processos:

- vaporização da água até à saturação da fase gasosa existente na bomba;
- compressão das fases gasosa, líquida e sólida de $p=0,10$ a $p=3.04 \text{ MPa}$;
- dissolução do oxigénio e azoto na fase líquida.

Para o cálculo de $\Delta U_{\Sigma}(f)$, as contribuições energéticas mais significativas são devidas aos seguintes processos:

- despressurização das fases líquida e gasosa até à pressão de $p=0,10 \text{ MPa}$;
- remoção de gases da fase líquida;
- diluição da fase líquida até se obter uma solução com concentração de referência;
- condensação do vapor de água formado.

A energia mássica de combustão padrão dos compostos em estudo obtêm-se então a partir do valor de ΔU_{PBI} subtraindo as contribuições energéticas do algodão, ácido nítrico, do melinex e auxiliares de combustão, adicionando a energia de combustão do carbono, caso se tenha formado, e corrigida para o estado padrão,. Então,

$$\Delta_c u^0 = \frac{\Delta_c U^0}{M} = \frac{\Delta U_{\text{PBI}} - \Delta U_{\text{ign}} - \Delta U_{\text{alg}} - \Delta U_{\text{HNO}_3} - \Delta U_{\Sigma} - \Delta U_{\text{aux}} + \Delta U_{\text{carb}}}{m_a} \quad 3.35$$

em que

$\Delta_c u^0$ (J.g⁻¹) corresponde à energia mássica de combustão padrão do composto

$\Delta_c U_m^0$ (g.mol⁻¹) corresponde à energia molar de combustão padrão

M (g.mol⁻¹) massa molar do composto calculada usando as massas atômicas retirados da "Tabela de Massas Atômicas Padrão de 2013" [20]

ΔU_{ign} (J) corresponde à energia de ignição

ΔU_{alg} (J) corresponde à energia de combustão do fio de algodão

ΔU_{HNO_3} (J) corresponde à energia de formação de ácido nítrico

ΔU_{Σ} (J) corresponde às correções de Washburn

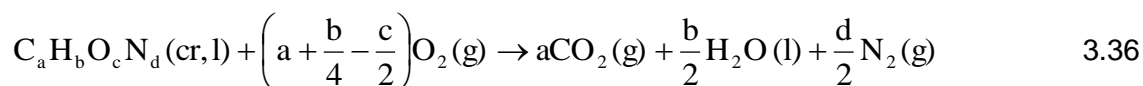
ΔU_{aux} (J.g⁻¹) corresponde à energia mássica de combustão do, n-hexadecano

ΔU_{carb} (J) corresponde à energia de combustão do carbono eventualmente formado em combustões incompletas

m_a (g) corresponde à massa de composto, calculada com base na massa de dióxido de carbono formado.

3.6.4. Entalpias molares de combustão e formação padrão, em fase condensada

Para um composto com a fórmula $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d$, no estado cristalino ou líquido, a reação de combustão pode ser traduzida pela seguinte reação química:



A esta reação corresponde uma energia molar de combustão padrão, $\Delta_c U_m^0$, obtida a partir da equação 3.35. Sabendo $\Delta_c U_m^0$, obtém-se $\Delta_c H_m^0$ utilizando a seguinte relação

$$\Delta_c H_m^0 = \Delta_c U_m^0 + \Delta n RT \quad 3.37$$

em que

Δn é a variação de moles das espécies gasosas na reação de combustão;

R é a constante dos gases ideais ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$);

T é a temperatura de referência (298.15 K).

O valor da entalpia molar de formação padrão do composto em estudo (estado cristalino ou líquido) é obtido usando a lei de Hess. Como sabemos o valor de $\Delta_c H_m^0$ e os valores das entalpias molares de formação padrão dos produtos de combustão [14] temos então:

$$\Delta_f H_m^0 (C_a H_b O_c N_d) = a \Delta_f H_m^0 (CO_2, g) + \frac{b}{2} \Delta_f H_m^0 (H_2 O, l) - \Delta_c H_m^0 \quad 3.38$$

em que

$$\Delta_f H_m^0 (CO_2, g) = -393.51 \pm 0.13 \text{ kJ.mol}^{-1} [13]$$

$$\Delta_f H_m^0 (H_2 O, l) = -285.830 \pm 0.042 \text{ kJ.mol}^{-1} [13]$$

3.6.5. Intervalos de Incerteza

A atribuição de incertezas às medições termoquímicas foi discutida por vários investigadores, tais como Rossini [21] e Olofsson [22], com particular interesse na calorimetria de combustão.

Os resultados de medições termoquímicas efetuadas em diferentes laboratórios, devem poder ser comparados pelo que é indispensável exprimi-los de forma uniforme. Os valores de energias mássicas de combustão padrão são apresentados na forma $\bar{x} \pm s(x)$, em que \bar{x} é a média de n determinações independentes ($n \geq 6$) e $s(x)$ o desvio padrão da média.

$$s(\bar{x}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad 3.39$$

Os intervalos de confiança associados aos valores molares das energias, entalpias de combustão e de formação padrão são, segundo a prática termoquímica usual, duas vezes o desvio padrão da média (2s) [21][22], o que, para $n \geq 6$, corresponde a um intervalo de confiança de 95 % [22], considerando uma distribuição Guassiana dos resultados.

Então, a incerteza associada ao valor de $\Delta_c U_m^0$ é 2s, sendo s calculável pela seguinte expressão [22]:

$$s = \pm \Delta_c U_m^0 \times \sqrt{\left(\left(\frac{s(\Delta_c u_{\text{comp}}^0)}{\Delta_c u_{\text{comp}}^0} \right)^2 + \left(\frac{s(\varepsilon_{\text{cal}})}{\varepsilon_{\text{cal}}} \right)^2 + \left(\sum_i \frac{s(\Delta_c u_{\text{aux}}^0)}{\Delta_c u_{\text{aux}}^0} \right)^2 + \left(\frac{s(\Delta_c u_{\text{AB}})}{\Delta_c u_{\text{AB}}} \right)^2 \right)} \quad 3.40$$

em que

$s(\Delta_c u_{\text{comp}}^0)$ é o desvio padrão da média da energia mássica de combustão padrão do composto;

$s(\varepsilon_{\text{cal}})$ é o desvio padrão da média do equivalente energético do calorímetro;

$s(\Delta_c u_{\text{aux}}^0)$ é o desvio padrão da média da energia mássica de combustão padrão das substâncias auxiliares;

$s(\Delta_c u_{\text{AB}})$ é o desvio padrão da média da energia mássica de combustão do ácido benzóico nas condições de bomba.

A incerteza associada ao valor de $\Delta_c U_m^0$ é aplicada também ao valor de $\Delta_c H_m^0$. A incerteza associada ao valor de $\Delta_f H_m^0(C_a H_b O_c N_d)$ é calculada usando as incertezas associadas aos valores de $\Delta_c H_m^0$, $\Delta_f H_m^0(CO_2, g)$ e $\Delta_f H_m^0(H_2O, l)$.

Referências

- [1] Ribeiro da Silva, M. D. ; Técnicas Calorimétricas, Química, **53**, pp. 63-68, 1994
- [2] Dickinson, H. C. ; Bull. Natl. Bur. Standarts. **11**, 189-257, 1915
- [3] Ribeiro da Silva, M. A. V. ; Ribeiro da Silva, M. D. M. C.; Pilcher, G.; J. Chem. Quím. Thermodynamics, **16**, 1149-1155, 1984
- [4] Ribeiro da Silva, M. A. V. ; Ribeiro da Silva, M. D. M. C.; Pilcher, G.; Rev. Port. Quím, **26**, 163-172, 1984
- [5] Santos, L. M. N. B. F.; Silva, M. T.; Schröder, B.; Gomes, L.; J. Therm. Anal. Cal., 89, 175-180, 2007
- [6] Jessup, R.S.; J. Res. Nat. Bur. Standarts, **21**, 475-490, 1938
- [7] Prosen E. J.; Rossini F.D.; J, Res. Nat. Bur. Standarts, **33**, 255-272, 1944
- [8] Kolthof, M.; Sandel, E. B.; Meehem. E. J.; Bruckenstein, S.; "Quantitative Chemical Analysis" , 4ª edição. McMillan Company, New York, 1969
- [9] Cox, J. D.; Test and Auxiliary Substances in Combustion Calorimetry, S. Sunner e M. Mansson editors, Experimental Chemical Thermodynamics Vol. 2: Combustion Calorimetry, Pergamon Press, Oxford, 1979
- [10] Coops, J.; Jessup, R. S.; Van Nes, K.; "Experimental Thermochemistry", Vol. 1, Chapter 3, F.D. Rossini editor: Interscience, New York, 1956
- [11] Wadsö, I.; Science Tools, **13**, 33-39, 1966
- [12] Hubbard, W.N.; Scot, D.; Waddington, G. ; "Standart States and Corrections for Combustions in a Bomb at Constant Volume", F. D. Rossini Editor, "Experimental Thermochemistry", Vol.1, Interscience, New York. 1956
- [13] Wagman, D. D.; Evans, W. H.; Parker, V.B.; Schumm, R.H.; Bailey, S. M.; Churney, K. L.; Nutall, R. L. "The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties", J. Phys. Ref. Data, 11, Suplemente nº2, 1982
- [14] CODATA J. Chem. Thermodyn. **10**, 903, 1978
- [15] Comunicação Pessoal do Investigador Tiago L. P. Galvão
- [16] Certificate of Analysis, Standard Reference Material 39j, Benzoic Acid Calorimetric Standard N:B:S:, Washington, 1995
- [17] Washburn, E. W.; J. Res. Nat. Bur. Stand. **10**, 525-558, 1933
- [18] Santos, L.M.N.B.F.; adaptação para Excell do programa Porto Wash 86, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 1985

[19] Prosen, E. J.; "Combustion in Bomb of Compound Containing Carbon, Hydrogen, Oxygen and Nitrogen", F. D. Rossini, Editor, "Experimental Thermochemistry", Vol.1, Interscience, New York,

[20] I.U.P.A.C., Pure and Applied Chemistry, **85**, 5, 1047-1078, 2013

[21] Rossini, F. D.; "Assignment of uncertainties to Thermochemical Data" Vol.1 "Experimental Thermochemistry" Cap. **14**, Interscience, New York , 1956

[22] Olofsson, G.; "Assignment of Uncertainties", Vol.1 "Experimental Chemical Thermodynamics: Combustion Calorimetry" , Pergamon, Press, Oxford , 1979~

4. Microcalorimetria Calvet

4.1. Introdução

4.2. Descrição do Sistema Calorimétrico

4.3. Procedimento Experimental

4.4. Calibração calorimétrica

4.5. Entalpias molares de sublimação padrão

4.6. Intervalos de Incerteza

Referências

4. Microcalorimetria Calvet

4.1. Introdução

A entalpia de sublimação, que é uma medida das forças intermoleculares na fase cristalina, é uma propriedade termodinâmica cujo valor é necessário para a determinação da entalpia de formação no estado gasoso para um dado composto [1]. Com efeito este último valor obtém-se conjugando o valor da entalpia de formação em fase cristalina com o valor da entalpia de sublimação padrão, quando estes valores são referidos à mesma temperatura, $T = 298.15 \text{ K}$.

As técnicas experimentais para a determinação de entalpias de sublimação podem ser divididas em métodos diretos e indiretos. Um método calorimétrico diz-se direto, por ser possível a derivação da energia envolvida no processo de transição de fase, a partir de uma variação de temperatura, ou de um fluxo de calor observados, desde que conhecida a constante de calibração do calorímetro. Quando a entalpia de sublimação é determinada através da dependência entre a pressão de vapor do composto e a temperatura trata-se de um método indireto [2-4].

A microcalorimetria Calvet é um método direto e foi a técnica utilizada para a determinação das entalpias de sublimação. Esta técnica foi introduzida por Tian [5] em 1923 que desenvolveu um microcalorímetro de compensação de calor (usando os efeitos de Peltier e de Joule). Calvet [7], posteriormente, melhorou o calorímetro tornando-o diferencial, por introdução de uma segunda célula "gémea" no bloco termostatzado de grande capacidade calorífica em que as termopilhas, uma em torno de cada célula, estavam ligadas em oposição o que permitiu minimizar os "ruídos" no sinal calorimétrico, devido a pequenas flutuações de temperatura do bloco. Com isto, o calorímetro tornou-se assim mais sensível nas medições de pequenos fluxos de calor [6-8].

Skinner começou por desenvolver a técnica de sublimação em alto vácuo[9], sendo mais tarde adaptado e testado por Ribeiro da Silva et al. [10] para o estudo de entalpia de vaporização. Neste método, as limitações referem-se à exatidão, pois as medições realizam-se em situação de não equilíbrio entre a fase condensada e vapor. No entanto, segundo Skinner [9] o erro associado é inferior a 5 %, tendo o mesmo

sido confirmado por Ribeiro da Silva et al. Dada a rapidez e a fácil execução, bem como as pequenas quantidades de composto necessárias (2 a 5 mg para sólidos e 6 a 15 mg para líquidos), faz com que seja um método amplamente utilizado para a determinação de entalpias de sublimação e vaporização.

4.2. Descrição do Sistema Calorimétrico

O microcalorímetro Calvet, do tipo de células gêmeas, utilizado neste trabalho é comercializado pela Setaram, modelo HT1000s e apresenta uma sensibilidade de $3 \mu\text{V} \cdot \text{mW}^{-1}$. O esquema deste microcalorímetro encontra-se na Figura 4.1 [1].

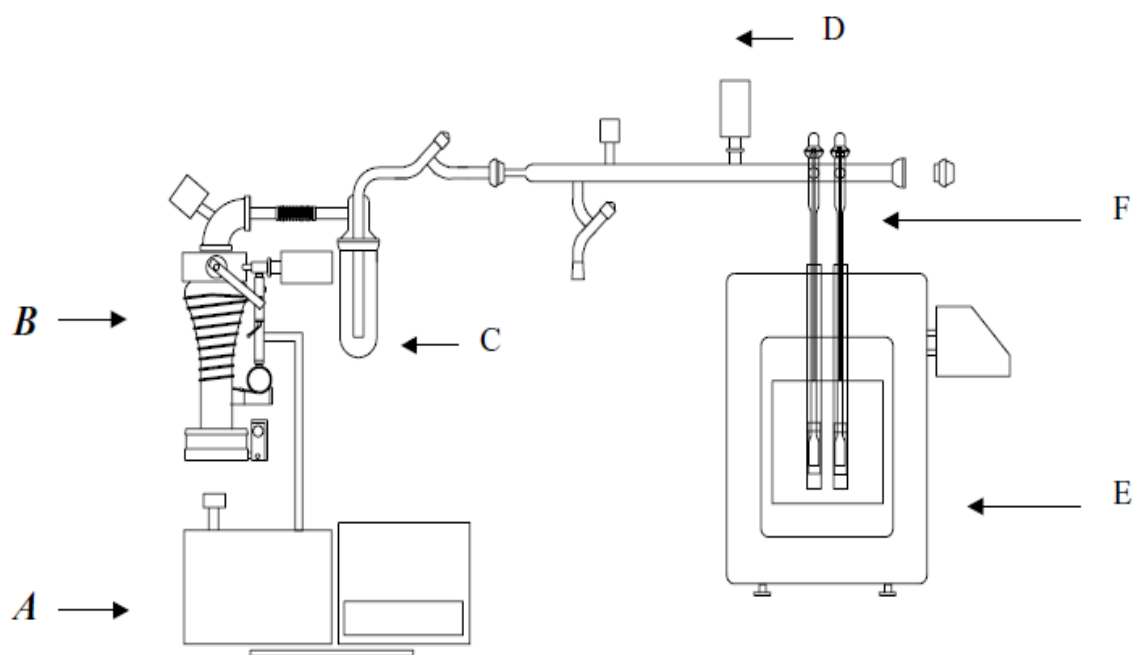


Figura 4.1 - Representação esquemática do Microcalorímetro Calvet (A-bomba rotativa de vácuo; B- Bomba difusora de vácuo; C- Trap de vidro; D- Manómetros de Pirani e Penning; E- Bloco calorimétrico; F- Células calorimétricas)[1]

O calorímetro é constituído por um bloco metálico isotérmico termostatzado a uma temperatura T , de grandes dimensões e de elevada capacidade calorífica, sendo a sua temperatura fixada por um controlador Setaram G1, onde, no seu interior, se encontram duas células gêmeas, dispostas simetricamente. Numa das células decorre o processo em estudo, sendo a segunda a de referência. Cada uma destas células

está inserida num cilindro de Kanthal e ambas são constituídas pelo vaso reacional de vidro pyrex também de forma cilíndrica que se prolonga até ao exterior do calorímetro através do qual se introduzem os capilares de vidro e se faz ligação das células ao sistema de vácuo. As células calorimétricas encontram-se envolvidas por um grande número de termopares (496 termopares (Pt-Pt/Rh)) constituindo, assim, duas pilhas termoelétricas. Os 496 termopares estão divididos por 16 camadas, cada uma contendo 31 termopares [1]. Os termopares fazem a ligação entre as paredes da respetiva célula e do bloco isotérmico, sendo o calor gerado ou absorvido durante o processo conduzido por estes. Como os sistemas de termopares (termopilhas) de cada célula estão ligados em oposição, a diferença de potencial resultante será diretamente proporcional à diferença de temperatura entre duas células e independente da temperatura do bloco (e eventuais flutuações desta). A célula de referência estabelece o zero de temperatura em relação ao qual se mede a variação de temperatura devida exclusivamente ao processo que decorre na célula da experiência. Simultaneamente à introdução do tubo capilar que contém a amostra, introduz-se um tubo capilar vazio e de massa semelhante ao que contém a amostra, na célula de referência. As correções térmicas relativas aos tubos capilares foram realizadas para este sistema calorimétrico por Ribeiro da Silva et al [1]. O sistema de vácuo é constituído por uma bomba rotativa (Edwards, modelo RV5) que é usada para efetuar um vácuo primário no sistema e por uma bomba difusora (Edwards, modelo Diffstak 63) utilizada para fazer um vácuo mais eficiente.

Quando ocorre a sublimação de um composto visualiza-se um sinal do tipo representado na Figura 4.2, fluxo de calor em função do tempo, $dQ/dt = f(t)$. O primeiro pico endotérmico é anterior ao momento em que se faz vácuo no sistema e corresponde essencialmente à termostatização da amostra, enquanto que o segundo corresponde à evaporação completa da mesma. A aquisição de dados é realizada pelo programa LABCALVET [11], que permite a visualização do sinal em tempo real, bem como o tratamento final dos resultados (integração do sinal) com obtenção da quantidade de calor, Q , associado à transição de fase, à temperatura do calorímetro.

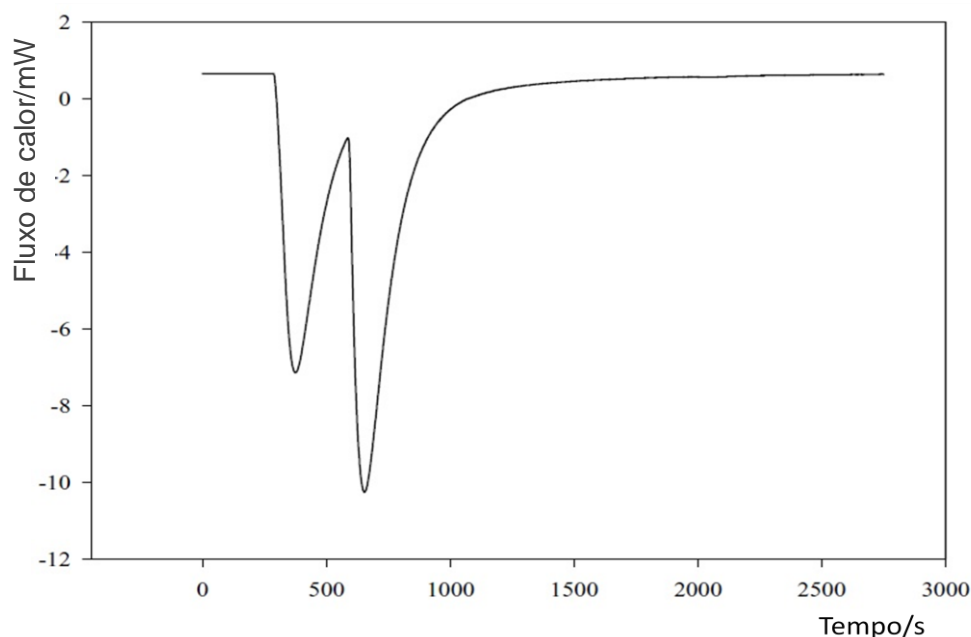


Figura 4.2 - Curva típica de uma experiência de sublimação ou vaporização no microcalorímetro Calvet [1]

4.3. Procedimento Experimental

Escolhem-se dois capilares com massa semelhante e pesam-se numa balança analítica Mettler Toledo UMT2 com uma precisão de $\pm 1 \times 10^{-7}$ g. Coloca-se o composto sólido (2 a 5 mg) dentro do capilar da amostra selado numa das extremidades. A massa de composto é então obtida por diferença entre as massas do capilar vazio e do capilar com composto.

Estabelecendo-se o equilíbrio térmico do sistema calorimétrico, a uma temperatura T previamente selecionada, os capilares (um contendo o composto e o outro “vazio”) são introduzidos, em simultâneo, respetivamente na célula de experiência e na célula de referência.

As células são ligadas ao sistema de vácuo e, após a verificação da inexistência de qualquer fuga (com o vácuo primário), liga-se a bomba difusora. O processo de sublimação ou vaporização tem então início e termina, quando se atinge novamente o equilíbrio térmico, ou seja, a linha de base inicial na representação $dQ/dt=f(t/s)$

4.4. Calibração calorimétrica

O microcalorímetro Calvet pode ser calibrado eletricamente ou efetuando-se a sublimação ou vaporização de uma substância padrão, cujo valor da entalpia molar de sublimação ou de vaporização seja bem conhecido. O funcionamento do microcalorímetro Calvet foi testado a $T = 548.3$ K, com o padrão termoquímico, 1,3,5-trifenilbenzeno, um dos poucos compostos cuja entalpia de sublimação é reprodutível na gama de temperaturas 365–450 K, sendo usado quando se estudam compostos de baixa volatilidade (0,0001-6 Pa) [12]

A quantidade de calor, Q , envolvida no decorrer do processo de sublimação de uma amostra de massa m de calibrante (massa molar M), à temperatura T , pode ser calculada pela expressão

$$Q = \frac{m \cdot \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0(T)}{M} \quad 4.1$$

em que $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0(T)$ é a entalpia de sublimação padrão do calibrante calculada para a temperatura T , a partir do valor da literatura para a temperatura $T = 298.15$ K [12].

Por integração do sinal observado na experiência de calibração obtem-se o valor do calor realmente observado, Q_{cal} . Da razão entre Q , calculado, e Q observado experimentalmente, Q_{cal} , obtem-se um valor $k(T)$, que se designa como constante de calibração do calorímetro, à temperatura T

$$k(T) = Q/Q_{\text{cal}} \quad 4.2$$

Deve referir-se que a área observada sob a curva experimental inclui contribuições energéticas devidas ao aquecimento do tubo de vidro com amostra, da temperatura ambiente até à temperatura T do calorímetro e ainda eventuais efeitos energéticos resultantes de pequenas diferenças de massa entre os capilares e da resposta das duas células gémeas, à queda simultânea desses dois capilares, um com amostra e outro de referência apenas. Assim o valor de Q observado, Q_{cal} , foi obtido depois de realizadas as correspondentes correções energéticas, determinadas em experiências independentes com brancos, ou seja, em que ambos os capilares não têm amostra.

A correção energética para os efeitos da queda e aquecimento dos capilares é baseada na equação determinada por outros investigadores [1], utilizando tubos capilares com massas compreendidas entre 20 e 30 mg.

$$\Delta H_{\text{corr}}(\text{brancos})/\text{mJ} = -20.3902 + (-0.88204 m_{\text{capilar amostra}} + 0.816818 m_{\text{capilar referencia}} + 1,814894)(T - 298.15 \text{ K})$$

Esta correção é pequena, pelo que não se considerou premente a sua verificação neste trabalho, dada a manifesta falta de tempo para o fazer (será um trabalho a realizar mais tarde). Por outro lado, analisaram-se os resultados que se obteriam para os valores de entalpia de sublimação padrão, a 298.15 K, caso não se realizassem estas correções e a diferença seria da ordem dos $\pm 0.5 \%$, sendo que as incertezas associadas aos valores determinados e apresentados são da ordem dos $\pm 2.3 \%$.

4.5. Entalpias molares de sublimação padrão

A variação de entalpia molar, $\Delta_{\text{cr,l},298.15\text{K}}^{\text{g},T\text{K}} H_{\text{m}}^0$, associada ao processo global que ocorre no calorímetro, para o composto em estudo, X,



é calculada pela expressão

$$\Delta_{\text{cr,l},298.15\text{K}}^{\text{g},T\text{K}} H_{\text{m}}^0 = k(T) \frac{M \times Q_{\text{corrigido}}}{m} \quad 4.4$$

em que

$k(T)$ corresponde à constante de calibração a determinada temperatura T ;

M corresponde à massa molar do composto;

m corresponde à massa da amostra de composto;

$Q_{\text{corrigido}}$ corresponde à área sob a curva calorimétrica corrigida em cada experiência para o efeito da introdução dos capilares

Através do seguinte ciclo termoquímico, Figura 4.4, obtem-se a entalpia de sublimação padrão para o composto em estudo à temperatura de referência, 298.15 K.

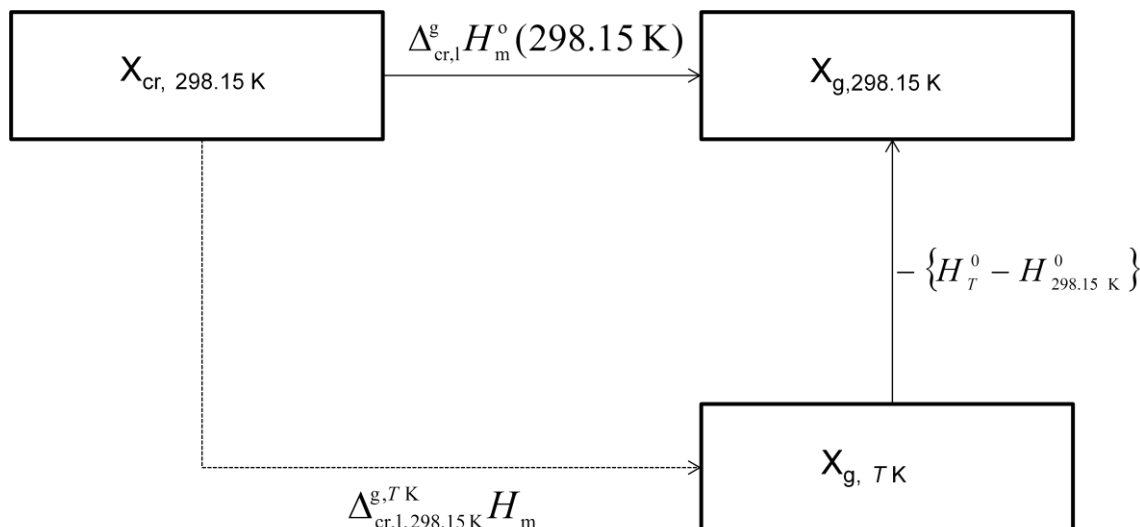


Figura 4.3 - Ciclo Termoquímico para o cálculo de entalpias de sublimação padrão a $T=298.15\text{ K}$

Com efeito tem-se:

$$\Delta^g_{cr,l} H^0_m(298.15\text{ K}) = \Delta^g,T K_{cr,l,298.15 K} H_m - \{H^0_T - H^0_{298.15 K}\} \quad 4.5$$

em que:

$$\Delta^g,T K_{cr,l,298.15 K} H_m \approx \Delta^g,T K_{cr,l,298.15 K} H^0_m, \text{ corresponde à variação de energia medida}$$

experimentalmente, durante o processo de transição de fase, que ocorre contra uma pressão tendencialmente “nula” (vazio obtido pela bomba difusora), quando comparada com a pressão de vapor do composto à temperatura T ;

$\{H^0_T - H^0_{298.15 K}\}$ traduz o incremento entálpico devido ao aquecimento do composto na fase gasosa, de 298.15 K até à temperatura T , à qual se realizam as experiências.

Este valor é obtido a partir do cálculo de $\int_{298.15 K}^{TK} C_p(g) dT$, em que $C_p(g)$ é o valor da

capacidade calorífica do composto na fase gasosa. Este valor foi calculado usando a termodinâmica estatística e as frequências vibracionais da molécula do composto em estudo, obtidas a partir da otimização de geometrias pelos métodos de cálculo usados no presente trabalho.

4.6. Intervalo de Incerteza

Os resultados para a calibração e para os compostos em estudo são apresentados na forma $\bar{x} \pm 2s$, onde \bar{x} é a média aritmética de n determinações independentes e s corresponde ao desvio padrão da média da série de determinações experimentais.

O calculo de s é realizado através da seguinte expressão:

$$s = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad 4.6$$

O intervalo de incerteza associado aos valores das entalpias molares de sublimação padrão à temperatura de referência, $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0(298.15 \text{ K})$ é o dobro do desvio padrão da média, $\pm 2s_{\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0(298.15 \text{ K})}$, incluindo as incertezas associadas à

calibração e ao calibrante, sendo $s_{\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0(298.15 \text{ K})}$ calculado pela seguinte expressão:

$$\frac{s_{\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0(298.15 \text{ K})}}{\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0(298.15 \text{ K})} = \pm \sqrt{\left(\left(\frac{s_{k(T)}}{k(T)} \right)^2 + \left(\frac{s_{\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0(298.15 \text{ K})}}{\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0(298.15 \text{ K})} \right)^2 + \left(\frac{s_{\Delta_{\text{cr,l},298.15 \text{ K}}^{\text{g},TK} H_{\text{m}}^o}{\Delta_{\text{cr,l},298.15 \text{ K}}^{\text{g},TK} H_{\text{m}}^o} \right)^2 \right)} \quad 4.7$$

em que

$s_{k(T)}$ corresponde ao desvio padrão da média da constante de calibração à temperatura da experiência;

$k(T)$ corresponde à constante de calibração à temperatura T ;

$s_{\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0(298.15 \text{ K})_{\text{cal}}}$ corresponde ao desvio padrão da média da entalpia molar de sublimação padrão do calibrante;

$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0(298.15 \text{ K})_{\text{cal}}$ corresponde à entalpia molar de sublimação padrão do calibrante;

$s_{\Delta_{\text{cr,l},298.15 \text{ K}}^{\text{g},TK} H_{\text{m}}^o}$ corresponde ao desvio padrão da média da entalpia molar de sublimação padrão do composto em estudo à temperatura da experiência;

$\Delta_{\text{cr,l},298.15 \text{ K}}^{\text{g},TK} H_{\text{m}}^o$ corresponde à entalpia molar de sublimação padrão do composto à temperatura da experiência.

Referências

-
- [1] Santos, L.M.N.B.F.; Schröder, B.; Fernandes, O.O.P; Ribeiro da Silva, M.A.V.; *Thermochim. Acta*, **415**, 15-20, 2004
- [2] Thomson, G.W.; Determination of vapour pressures, in: A. Weissberger (Ed.), *Technique of Organic Chemistry*, Part 1, 3rd ed., Interscience, New York, 401-522, 1965
- [3] Dushman, S.; *Scientific Foundations of Vacuum Technique*, 2nd ed., Wiley, New York, 1962.
- [4] Cooper, R.; Stranks, D.R.; Vapour Pressure measurements, in: A Weissberger (Ed.), *Technique of Inorganic Chemistry*, Interscience, New York, 1-83, 1966
- [5] Tian, A.; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **33**, 427-428, 1923
- [6] Calvet, E.; *C.R.Ac. Des Sciences* , **226**, 1702, 1948
- [7] Calvet, E.; *Microcalorimétrie, Applications Physico-Chimiques et Biologiques*, Masson et C^{ie}, Editeurs, Paris 1956
- [8] Calvet, E.; *Microlalorimetry of Slow Phenomena*, in Rossini, F. D.; editor, *Experimental Thermochemistry*, Interscience, New York, **1**, 1956
- [9] Adedeji, F.A.; Brown, D.L.S.; Connor, J.A.;Leung, W.L.; Paz-Andrade, I.M.;Skinner, H.A.; *J. Organometal. Chem.*, 97-221, 1975
- [10] Ribeiro da Silva, M. A.V.; Matos, M. A. R.; Amaral, L. M. P. F.; *J.Chem. Thermodynamics*, **27**, 565, 1995
- [11] Santos, L. M. N. B. F.; *Dissertação de Doutoramento*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, 1995
- [12] R. Sabbah, An Xu-wu, J.S. Chickos ,M.L. Planas Leitão, M.V. Roux , L.A. Torres *Thermochimica Acta* **331**, 93-204, 1999

5. Métodos de Cálculo

5.1. Introdução

5.2. Métodos Compósitos

5.3. Funções de Base

5.4. Otimização de Geometrias

5.5. Frequências Vibracionais

5.6. Energias e Entalpias de Reação

5.7. Reações Isodésmicas e Homodésmicas

Referências

5. Métodos de Cálculo

5.1. Introdução

Neste trabalho, utilizaram-se dois métodos experimentais de precisão elevada, através dos quais são determinados alguns parâmetros termoquímicos de compostos orgânicos. Contudo, dado que, por um lado, a urgência de conhecer novos dados termoquímicos é muito superior à capacidade prática de realização de experiências e obtenção de resultados, mas também, porque a instabilidade de certos compostos dificulta a obtenção de amostras com elevado grau de pureza, torna-se claro que a utilização em exclusivo de técnicas experimentais se revela insuficiente para a satisfação das atuais necessidades.

Neste contexto têm recentemente vindo a assumir um papel cada vez mais relevante nos mais diversos domínios da Química, os métodos de cálculo que assentam nos princípios da Teoria Quântica, uma vez que permitem estudar de forma detalhada ao nível molecular a estrutura eletrónica e outras propriedades relevantes de espécies moleculares em fase gasosa, permitindo deste modo, obter, de forma mais ou menos rigorosa, as correspondentes energias e conduzindo, finalmente, a estimativas dos parâmetros termoquímicos, nomeadamente as entalpias de formação em fase gasosa. Este tipo de abordagem tem, sobre as abordagens experimentais, a enorme vantagem de fornecer informação que não é acessível experimentalmente. De entre a grande quantidade dos métodos de cálculo deste tipo, apenas uma pequena parte, nomeadamente aqueles que garantem o cálculo de energias moleculares com rigor suficiente, para conduzirem a estimativas fiáveis de parâmetros termoquímicos em sistemas moleculares como os que se decidiu estudar, serão considerados seguidamente.

De acordo com estes critérios, escolhem-se preferencialmente métodos que se enquadram na categoria dos denominados métodos *ab initio*, ou seja, aqueles que envolvem apenas a aplicação dos princípios da Teoria Quântica, sem quaisquer aproximações, nomeadamente os que evoluíram a partir da formulação de Hartree-Fock da descrição de sistemas polieletrónicos, bem como dos métodos decorrentes da formulação deste mesmo problema com base numa descrição alternativa em termos da densidade eletrónica, a Teoria dos Funcionais da Densidade Eletrónica (DFT). Dado que nenhuma destas categorias de métodos de cálculo garante na prática, por si só, a obtenção de resultados com rigor químico (erro inferior a 1 kcal/mole), opta-se,

quando a natureza dos sistemas moleculares estudados o permitir, pelo recurso a um outro tipo de métodos, que combinam os resultados de um conjunto de cálculos individuais do tipo dos anteriores, por forma a garantir grande rigor nos resultados finais: os métodos desta natureza denominam-se métodos compósitos, são caracterizados por elevado rigor dos resultados, mas apenas a sua utilização restringe-se a sistemas de tamanho não muito elevado, dependendo da capacidade de cálculo disponível.

Todos os métodos de cálculo têm como ponto de partida uma descrição quântica rigorosa dos sistemas moleculares constituídos por eletrões e por núcleos, tomando como válida a aproximação de Born-Oppenheimer[1] que permite uma separação efetiva entre os movimentos eletrónicos e os nucleares fundamentada na enorme desproporção das massas de uns e de outros. De acordo com esta aproximação, dado que os núcleos são muito mais pesados do que os eletrões, a velocidade destes será certamente muito superior à velocidade dos primeiros, pelo que será legítimo supôr que, dada qualquer conformação geométrica dos núcleos ocorre de forma praticamente instantânea uma adaptação dos movimentos eletrónicos, pelo que a energia do sistema será, para cada conformação geométrica dos núcleos, dependente apenas dos movimentos eletrónicos. Desta forma os movimentos dos núcleos podem ser efetivamente separados do movimento dos eletrões, passando o comportamento destes a ser descrito por uma equação de Schrödinger simplificada,

$$\hat{H}^{el} \Psi^{el}(r; R) = E^{el}(r; R) \Psi^{el}(r; R) \quad 5.1$$

na qual H^{el} é o operador Hamiltoniano eletrónico,

$$\hat{H}^{el} = -\frac{1}{2} \sum_s \nabla_s^2 - \sum_s \sum_A \frac{Z_A}{r_{sA}} + \sum_{s>t} \sum_t \frac{1}{r_{st}} \quad 5.2$$

que difere do operador hamiltoniano completo por não incorporar o termo de repulsão nuclear:

$$\hat{V}_{NN} = \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad 5.3$$

o qual, em situações de núcleos fixos, ou seja, no âmbito da aproximação de Born-Oppenheimer, contribui com um fator constante para a energia total. A função $\Psi^{el}(r;R)$ é a função de onda eletrônica, cujo conhecimento permite obter toda a informação possível sobre o sistema em estudo. Esta função depende das coordenadas eletrônicas, r , dependendo também, de forma paramétrica, das coordenadas nucleares, R . O primeiro termo da expressão anterior representa a energia cinética dos eletrões, representados individualmente pelos símbolos s e t , o segundo termo representa a energia de atração coulombiana entre os eletrões e os núcleos, representados pelos símbolos A e B , sendo Z_A e Z_B as cargas respetivas e o terceiro termo representa a energia de repulsão que se estabelece entre todos os eletrões; r_{sA} é a distância entre o eletrão s e o núcleo A e r_{st} é a distância entre o eletrão s e o eletrão t .

O formalismo dos métodos *ab initio* não exige o conhecimento de quaisquer resultados experimentais, uma vez que se baseia apenas na resolução da equação de Schrödinger o mais rigorosamente possível, recorrendo para isso a um conjunto mais ou menos extenso de aproximações. Contrastam, neste aspeto, com os métodos semi-empíricos, que também se baseiam na resolução daquela equação, mas incluem alguns parâmetros experimentais, como forma quer de simplificar os procedimentos quer de os tornar mais rigorosos. De entre as aproximações que é necessário aceitar para se prosseguir a formulação é de realçar a que é adotada pelo método de Hartree-Fock, e que consiste em substituir as interações instantâneas entre os eletrões, representadas no Hamiltoniano pelos termos que incluem o inverso das distâncias intereletrônicas, e das quais resultam integrais cujo cálculo se torna impraticável, por outras interações que envolvem o campo médio sentido pelos eletrões em resultado da interação com a distribuição média dos restantes eletrões. Esta aproximação traduz-se, na prática, por aproximar a função de onda polieletrônica, $\Psi^{el}(r;R)$, por uma representação em termos de funções monoeletrônicas, as denominadas orbitais moleculares. Estas funções monoeletrônicas são combinadas, na forma de um determinante (determinante de Slater), por forma a gerarem a função de onda polieletrônica, e, a adoção deste modelo tem como consequência a obtenção de equações incomparavelmente mais simples de resolver do que as que resultariam de se considerarem as interações instantâneas entre os eletrões, mas, em compensação, introduz um erro, o denominado erro de correlação, que faz com que a energia calculada seja sempre superior à energia exata, por um valor designado energia de correlação.

A escolha de um determinante de Slater para a representação da função de onda satisfaz a necessidade que estas têm de ser funções anti-simétricas relativamente à permuta das coordenadas de qualquer par de eletrões, como é exigido pelo princípio da antissimetria de Pauli, para fermiões.

O método de Hartree-Fock fornece, para além da função de onda de Hartree-Fock, a energia eletrónica correspondente, designada energia de Hartree-Fock, que pode escrever-se na forma:

$$E^{elec}(R) = \sum_s^N \langle s | \hat{h} | s \rangle + \frac{1}{2} \sum_s^N \sum_t^N \{ \langle ss | tt \rangle - \langle st | ts \rangle \} \quad 5.4$$

onde os operadores \hat{h} englobam os termos de energia cinética de cada eletrão e de interação destes com os núcleos fixos. Os integrais $\langle s | \hat{h} | s \rangle$ representam então a energia de um eletrão na orbital s , sujeito ao potencial criado pelos núcleos fixos, os integrais $\langle ss | tt \rangle$ representam as repulsões coulombianas médias entre eletrões nas orbitais s e t e finalmente os integrais $\langle st | ts \rangle$ representam termos de interação não clássicos, associados à natureza fermiónica dos eletrões, que são coletivamente designados por energia de permuta.

A energia total que se obtém para o sistema molecular será então dada por:

$$E^{tot}(R) = E^{el}(R) + \sum_A^N \sum_B^n \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad 5.5$$

Refira-se adicionalmente que, dado que a forma funcional das orbitais moleculares não é conhecida à partida, as mesmas são em geral aproximadas por forma a serem representadas como combinações lineares de funções monoelétrónicas adequadamente escolhidas. Estas funções são designadas por funções de base (em geral escolhidas como sendo aproximadamente orbitais atómicas) e quanto maior o seu número mais adequada será a representação das correspondentes orbitais moleculares. No limite, de se utilizar um conjunto completo (necessariamente infinito em número) de funções de base, então a representação das orbitais moleculares tornar-se-á exata. A energia de correlação é então definida como a diferença entre a energia exata e a energia que se obtém por um cálculo de Hartree-Fock com um conjunto de funções de base. No entanto, as exigências em termos de recursos

computacionais crescem rapidamente à medida que aumenta o tamanho do conjunto de funções de base, o que tem como consequência que, em termos práticos, se tenha que optar por atingir um compromisso que garanta um rigor elevado sem contudo onerar demasiadamente os procedimentos em termos de recursos computacionais.

A forma de ir além da aproximação de Hartree-Fock e incorporar nos cálculos pelo menos uma fração da energia de correlação envolve considerar representações da função de onda que envolvam mais do que um determinante de Slater, ou configuração, naquilo que se convencionou denominar método de interação de configurações (CI). Os determinantes de Slater adicionais (configurações) consideram-se como resultantes do determinante que representa a função de onda de Hartree-Fock, por promoção de um ou mais elétrons à ocupação de orbitais moleculares que não estavam ocupadas na configuração de partida. É claro que o número de configurações adicionais cresce muito à medida que o número de elétrons aumenta e, um cálculo desta natureza, rapidamente se torna impraticável, embora pudesse fornecer a energia exata do sistema. No entanto, se se optar por utilizar bases de funções com tamanho controlado e por limitar a criação de novas configurações apenas às mais importantes, é possível, ainda assim, obter resultados dotados de elevado rigor, muito embora este tipo de cálculo se tenha que restringir a sistemas não muito complexos.

Uma descrição alternativa à do método de Hartree-Fock é a proporcionada pela teoria dos funcionais de densidade (DFT), que substitui a função de onda, enquanto entidade primordial na descrição das propriedades do sistema, pela correspondente densidade eletrônica. Esta teoria baseia-se então na noção de que a energia total de um sistema, incluindo todas as interações, permuta e correlação, é um funcional único de densidade eletrônica e que o mínimo desse funcional único é a energia do estado fundamental[2]. O interesse desse método reside no facto de este sugerir que a função de onda para um sistema com N elétrons, que é uma função de $4N$ coordenadas ($3N$ de espaço e N de spin), pode ser substituída pela densidade eletrônica, que é apenas função das três coordenadas de espaço. Mostra também, a existência de um funcional que relaciona a energia, E , com a densidade eletrônica, $\rho(r)$ (r em coordenadas cartesianas: $r = (x, y, z)$),

$$E = E[\rho(r)] \quad 5.6$$

No entanto da mesma forma que a função de onda é desconhecida, também a forma exata do funcional de energia não é conhecida. Kohn e Sham[3], propuseram, em

1965, que o funcional de energia, $E[\rho(r)]$, para um sistema com n eletrões e N núcleos fosse expresso na forma,

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + U[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad 5.7$$

em que $T[\rho(r)]$ representa a energia cinética de um sistema de n eletrões independentes com densidade $\rho(r)$ igual à do sistema "real" em que os eletrões interatuam; $U[\rho(r)]$ representa a energia eletrostática clássica, nomeadamente a energia de atração eletrão-núcleo e a energia de repulsão eletrão-eletrão e núcleo-núcleo; $E_{xc}[\rho(r)]$ representa a soma das energias de permuta e correlação.

É esta componente do funcional da energia que desempenha o papel chave nas aplicações práticas da teoria dos funcionais de densidade. Se fosse conhecida a forma funcional desta componente tornar-se-ia possível resolver de forma exata a equação de Schrödinger. Desta forma, um desafio maioritário na investigação fundamental em teoria dos funcionais de densidade tem consistido em postular e estudar novas formas funcionais adequadas para a representação do funcional de correlação-permuta.

Neste contexto, tem sido uso corrente a consideração de que este funcional é, na realidade, constituído por dois funcionais independentes, um chamado de permuta, E_x , e outro de correlação, E_c , possibilitando-se assim uma descrição mais simples do funcional global, E_{xc} . O funcional de permuta está associado à interação entre eletrões com igual spin, o que garante que a correlação entre eletrões do mesmo spin seja tida em conta, mesmo ao nível do método de Hartree-Fock.

Para a representação funcional de qualquer destes componentes recorre-se em geral a uma de três metodologias: funcionais locais (LDA), funcionais de gradiente generalizado (GGA) e funcionais híbridos. A aproximação mais simples é a da densidade local. Na aproximação da densidade local, LDA, o funcional E_{xc} tem a seguinte forma

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad 5.8$$

sendo $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ a energia de correlação-permuta por partícula num gás uniforme de eletrões com densidade $\rho(r)$, modelo físico que, nesta aproximação, descreve a densidade eletrónica real. Apesar desta aproximação conduzir a bons resultados para

metais, no caso de sistemas moleculares a aproximação é considerada grosseira pois nem as cargas positivas nem as cargas negativas se encontram distribuídas uniformemente numa molécula. De forma a ultrapassar este problema avançou-se no sentido da consideração de que o funcional de permuta-correlação depende, não só da densidade eletrónica, mas também do seu gradiente. Chegou-se deste modo ao conceito de funcionais de gradiente generalizado, GGA. A maior parte deste tipo de funcionais é elaborado a partir de um funcional LDA ao que se acrescenta um termo de correção.

$$E_{xc}^{GGA} = E_{xc}^{LDA} + \Delta E_{xc} \left[\frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho^{4/3}(r)} \right] \quad 5.9$$

Becke [4] desenvolveu um funcional de permuta e este foi o primeiro a ser amplamente utilizado com sucesso, sendo abreviado apenas por B. Os funcionais de correlação foram desenvolvidos por Lee, Yang e Parr [5] e são designados por LYP.

Os métodos híbridos combinam em proporções variáveis a energia de permuta e correlação dos funcionais de gradiente generalizado com a energia de permuta de Hartree-Fock. É utilizado um certo grau de empirismo na otimização do peso de cada componente dos funcionais que são combinados, uma vez que a permuta de Hartree-Fock não pode ser determinada com exatidão a partir dos primeiros princípios e, como tal, tem de ser obtido empiricamente.

Os funcionais híbridos permitiram um melhoramento significativo, relativamente aos de gradiente generalizado, para muitas propriedades moleculares. O funcional B3LYP [5][6][7] é o mais utilizado e pode ser definido da seguinte forma:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^B + (1-c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \quad 5.10$$

em que a , b e c são coeficientes empíricos otimizados.

Há estudos [8] que avaliam o funcional B3LYP como o que apresenta melhor desempenho na estimativa de várias propriedades, tais como, comprimentos de ligação [9], ângulos de ligação [10], energias de atomização [10] e potenciais de ionização [9], sendo por isso o funcional que se utiliza no decorrer deste trabalho.

Os métodos de cálculo da estrutura eletrónica baseados na teoria dos funcionais de densidade têm tido muito sucesso principalmente porque permitem realizar os cálculos, em tempo útil, mesmo para moléculas com grande número de

átomos, pois computacionalmente são menos exigentes, quando comparados com os métodos *ab initio*, e também porque têm sobre estes a vantagem de incluir à partida a energia de correlação eletrónica, não necessitando pois de ser complementados com cálculos adicionais.

5.2. Métodos Compósitos

Apesar de para muitos sistemas moleculares, e em muitos ramos da Química, os cálculos baseados na teoria dos funcionais de densidade proporcionarem resultados razoáveis, observa-se que, com alguma frequência, estes métodos não conseguem descrever a energética das reações com a precisão pretendida em termoquímica. Para a obtenção de resultados mais exatos e de forma sistemática, há que ter em conta a correlação eletrónica. Só que os métodos que o permitem são, geralmente, de elevado custo computacional. Mas, se o número de átomos for pequeno, estes métodos já podem ser aplicados. Contudo, há métodos que usam a combinação de resultados com diferentes métodos de cálculo e/ou diferentes funções de base e alguns parâmetros empíricos [11-15].

Aqui, há uma extrapolação dos resultados de forma a obter um maior rigor nestes do que os da componente mais rigorosa utilizado. Constituem, assim, uma alternativa aos métodos *ab initio* mas, o seu custo computacional cresce tão rapidamente que os torna pouco úteis mesmo para sistemas pequenos.

Os métodos são desenvolvidos de forma a manter os níveis de exatidão aceitáveis [16][17] e reduzir o custo computacional, e usam a mesma filosofia dos anteriores mas, há uma introdução de outras aproximações que permite assim cumprir os objetivos.

Neste trabalho, optou-se por usar o método G3. Este é uma técnica de cálculo quântico muito rigorosa concebida para ter em conta o máximo possível da energia de correlação mas mantendo o esforço computacional a um nível confortável. Para isso, combina de forma judiciosa, resultados de métodos de cálculo extremamente sofisticados que utilizam altos níveis de correlação eletrónica e conjuntos de funções de base relativamente modestos, com os obtidos por métodos de cálculos com níveis de correlação eletrónica muito mais baixos, utilizando conjunto de funções de base muito mais extensos e flexíveis. O resultado final constitui então uma tentativa de extrapolação para os resultados de métodos de cálculo com alto nível de sofisticação e conjuntos de funções de base quase completos, conduzindo efetivamente a uma boa

aproximação de um cálculo QCISD(T) (quadratic configuration interaction, singles and doubles with perturbative inclusion of triple excitations) utilizando uma base de funções ao nível de 6-311+G(3df,2p).

5.3. Funções de Base

Os conjuntos de funções de base utilizados em cálculos de estrutura eletrônica têm vindo a sofrer amplos desenvolvimentos, desde o aparecimento dos métodos *ab initio*, com vista a uma mais rigorosa descrição das funções de onda e a uma economia nos custos computacionais associados. Dado tratar-se de facto de conjuntos de funções matemáticas que devem satisfazer determinadas finalidades, têm vindo a ser desenvolvidos e desenhados com algumas especificidades: cada conjunto de funções de base tem um âmbito de aplicação relativamente específico. A seleção do conjunto de funções de base deverá, então, conjugar uma descrição satisfatória do sistema com um cálculo computacional em tempo útil.

As funções do tipo Slater, STOs, reproduzem de forma muito rigorosa as orbitais do átomo de hidrogénio e átomos hidrogenóides, pelo que são adequadas para descrever computacionalmente o comportamento dos eletrões de um átomo. No entanto têm a desvantagem de, quando utilizadas em sistemas com mais de um átomo, originarem integrais que fazem com que o cálculo se torne muito dispendioso do ponto de vista computacional, uma vez que exige muito tempo. O número de STOs utilizadas para descrever um determinado sistema, é igual ao número de orbitais de valência do mesmo. Estas funções são pois adequadas apenas a sistemas com poucos átomos de forma a não tornar o cálculo dispendioso a nível computacional.

As funções do tipo Gaussiano, GTO, quando utilizadas em substituição das funções de Slater, resultam numa considerável simplificação dos procedimentos de cálculo dos integrais moleculares, porque o produto de duas gaussianas centradas em dois pontos é igual a outra gaussianiana centrada num terceiro ponto.

Apesar das GTO serem úteis como ponto de partida para um cálculo computacional, há aspetos que as tornam pouco úteis como funções de base quando comparadas com as STOs. De facto, a sua dependência funcional na distância ($\propto e^{-\alpha r^2}$) resulta numa pior descrição do comportamento dos eletrões quando estes se encontram perto do núcleo e no decaimento demasiado rápido das funções para valores elevados da distância. De forma a conjugar a eficiência computacional das GTO com uma dependência radial apropriada dada pelas STOs ($\propto e^{-\alpha r}$),

desenvolveram-se as funções Gaussianas Contraídas, CGTOs. Estas funções são combinações lineares de várias GTOs, denominadas primitivas, PGTs, de forma a aproximar o mais possível a CGTO das STOs. O grau de contração refere-se ao número total de primitivas usadas para obter funções contraídas.

As funções matemáticas descritas anteriormente revelam alguns problemas quando utilizadas em sistemas moleculares reais. De facto, por um lado os eletrões de valência têm um comportamento diferente dos eletrões das camadas internas: dado que estes não participam ativamente na formação de ligação química o seu nível de descrição poderá ser diferente. Por outro lado a proximidade de outros átomos origina deformações (polarização) das orbitais atómicas. Para ter em conta todas estas condicionantes, o desenho dos conjuntos de funções tem vindo a sofrer modificações que permitem ter em conta tais especificidades. Utilizam-se funções distintas para descrever as orbitais de valência e as orbitais dos cerne atómicos, subdivide-se a região de valência (split-valence) por forma a uma mais adequada descrição, introduzem-se novos componentes no conjunto de funções de base, as funções de polarização e, para proporcionar uma mais adequada descrição dos eletrões que se situam muito longe dos núcleos em sistemas aniónicos, as funções difusas.

Pople [18][19][20][21] desenvolveu as funções de polarização. Estas envolviam a utilização de orbitais com um momento angular mais elevado ou de expoente mais elevado. A nomenclatura para este tipo de funções é do tipo $k-nlmG^*$ ou $k-nlmG^{**}$ sendo k o número utilizado de PGTs na contração para descrever as orbitais do cerne e n, l, m indicam em quantas regiões as orbitais de valência estão divididas e quantas PGTs são utilizadas G indica que as funções utilizadas são do tipo Gaussianas o símbolo $*$ indica que são utilizadas funções de polarização para os átomos pesados enquanto que o símbolo $**$ indica que são utilizadas funções de polarização não só para os átomos pesados mas também para os átomos de hidrogénio.

As funções difusas, revelam-se úteis quando as moléculas tem carga negativa ou são muito polarizáveis. A notação para a presença deste tipo de funções está associada ao sinal $+$. Apenas para átomos pesados indicamos somente $+$ mas, para átomos pesados e também átomos de hidrogénio indicamos com $++$, ou seja, segundo a notação de Pople seria $k-nlm+G^*$ ou $k-nlm++G^{**}$ respetivamente.

5.4. Otimização de Geometria

No âmbito da aproximação de Born-Oppenheimer, a energia total de uma molécula é encarada como dependendo parametricamente das coordenadas nucleares, o que possibilita a noção de que a energia molecular total pode ser encarada sob a perspetiva de uma superfície de energia potencial. Desta forma, a optimização da geometria molecular é equivalente à pesquisa dos pontos, $R = R_0$, dessa superfície de energia potencial onde a energia é mínima ou, de forma equivalente, à pesquisa dos pontos estacionários dessa superfície de energia potencial, ou seja, os pontos para os quais o gradiente de energia total se anula.

$$\left. \frac{\partial E_{total}}{\partial R_{\mu}} \right|_{R=R_0} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, 3N - 6 \quad (3N - 5) \quad 5.11$$

Os pontos estacionários na superfície de energia potencial podem ser de diversos tipos: mínimos, máximos ou pontos de sela, dependendo do número de valores próprios negativos da correspondente matriz Hessiana, ou seja, da matriz das segundas derivadas da energia potencial. O processo de otimização da geometria é iterativo, ou seja, começa-se com uma geometria aproximada e, com a minimização do gradiente, vão-se obtendo novas geometrias até se obter a geometria de energia mínima, ou geometria de equilíbrio, para a qual se faz o cálculo de energia da molécula.

5.5. Frequências Vibracionais

A análise dos valores próprios de matriz Hessiana (matriz das segundas derivadas da energia potencial em relação às coordenadas nucleares) permite determinar as frequências vibracionais harmónicas e deste modo calcular a energia vibracional do ponto zero, E_{zp} , e efetuar as correções térmicas à energia obtida pelo cálculo da estrutura eletrónica.

A E_{zp} é a energia vibracional residual que uma molécula apresenta mesmo a 0 K e pode ser calculada através de

$$E_{zp} = \frac{1}{2} h \sum_i \nu_i \quad 5.12$$

onde h é a constante de Planck e ν_i são as frequências vibracionais. Para temperaturas diferentes de 0K, é necessário ter em conta a população dos diversos estados vibracionais, rotacionais e translacionais e o seu efeito sobre a energia total da molécula. Assim, a variação da energia entre as temperaturas $T = 0$ K e $T = T$ é dada por 5.13

$$\Delta_{0K}^T E = E_{\text{trans}}(T) + E_{\text{rot}}(T) + \Delta_{0K}^T E_{\text{vib}} \quad 5.13$$

onde E_{trans} é a energia de translação molecular, E_{rot} é a energia de rotação molecular e $\Delta_{0K}^T E_{\text{vib}}$ é a correção devida à distribuição pelos diversos níveis vibracionais sendo os seus valores calculáveis, pelas expressões, 5.14 , 5.15 e 5.16, respetivamente, e em que R é a constante dos gases ideais, N_A é a constante de Avogadro e k é a constante de Boltzmann.

$$E_{\text{trans}}(T) = \frac{3}{2} RT \quad 5.14$$

$$E_{\text{rot}}(T) = \frac{3}{2} RT \quad 5.15$$

$$\Delta_{0K}^T E_{\text{vib}} = N_A h \sum_i \frac{\nu_i}{\left(e^{h\nu_i/kT} - 1 \right)} \quad 5.16$$

As frequências vibracionais obtidas a partir de cálculos de Hartree-Fock ou de cálculos DFT são afetadas por erros sistemáticos conhecidos que resultam de não se ter em conta de forma adequada os efeitos de correlação ou de anarmonicidade, observando-se que elas são sistematicamente sobreestimadas. Assim, é usual introduzir fatores de escalamento [22] que corrijam as frequências vibracionais obtidas, por forma a aproximá-las das frequências espectroscópicas experimentais.

5.6. Energias e Entalpia de Reação

Para uma reação química genérica (Equação 5.17), onde uma das espécies envolvidas é o composto em estudo, determina-se o valor da variação de energia interna padrão à temperatura , $T = 0 \text{ K}$, $\Delta_r E^0(T = 0 \text{ K})$, a partir das energias eletrónicas calculadas para cada espécie, a essa mesma temperatura.



Para se obter o valor da energia de reação, à temperatura $T = 298.15 \text{ K}$, $\Delta_r E^0(T = 298.15 \text{ K})$, a partir de $\Delta_r E^0(T = 0 \text{ K})$ fazem-se as correções térmicas indicadas na expressão 5.18

$$\begin{aligned} \Delta_r E^0(T = 298.15 \text{ K}) = & \Delta_r E^0(T = 0 \text{ K}) + \Delta_{0K}^{298.15K}(\Delta_r E) + \Delta_r E_{ZP} + \\ & + \Delta_{0K}^{298.15K}(\Delta_r E_{\text{vib}}) + \Delta_r E_{\text{rot}}(T = 298.15 \text{ K}) + \Delta_r E_{\text{trans}}(T = 298.15 \text{ K}) \end{aligned} \quad 5.18$$

nomeadamente: $\Delta_{0K}^{298.15K}(\Delta_r E)$, variação das energias eletrónicas totais de produtos e reagentes entre $T = 0 \text{ K}$ e $T = 298.15 \text{ K}$, $\Delta_r E_{ZP}$, diferença entre as energias vibracionais do ponto zero dos produtos e dos reagentes, $\Delta_{0K}^{298.15K}(\Delta_r E_{\text{vib}})$, variação das energias vibracionais entre $T = 0 \text{ K}$ e $T = 298.15 \text{ K}$, $\Delta_r E_{\text{rot}}(T = 298.15 \text{ K})$, a diferença entre as energias rotacionais dos produtos e dos reagentes a $T = 298.15 \text{ K}$ e $\Delta_r E_{\text{trans}}(T = 298.15 \text{ K})$, diferença entre as energias translacionais dos produtos e dos reagentes a $T = 298.15 \text{ K}$.

A variação de entalpia da reação, a $T = 298.15 \text{ K}$, $\Delta_r H^0(T = 298.15 \text{ K})$, obtém-se então facilmente da seguinte forma:

$$\Delta_r H^0(T = 298.15 \text{ K}) = \Delta_r E^0(T = 298.15 \text{ K}) + \Delta n \times R \times 298.15 \text{ K} \quad 5.19$$

em que Δn é a variação da quantidade de espécies gasosas na reação e R a constante dos gases ideais

A estimativa computacional da entalpia de formação padrão do composto em estudo, na fase gasosa, pode então ser obtida, usando o valor calculado da entalpia de reação isodésmica, $\Delta_r H^0(T = 298.15 \text{ K})$, e os valores experimentais (retirados da

literatura) para as entalpias de formação padrão no estado gasoso, a $T = 298.15 \text{ K}$ das restantes espécies envolvidas

5.7. Reações Isodésmicas e Homodésmicas.

Para o estudo termoquímico computacional de um composto, ou seja para a determinação do respetivo valor de entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, a 298.15 K , $\Delta_f H^0(T = 298.15 \text{ K})$, é necessário recorrer a reações isodésmicas e homodésmicas, envolvendo o referido composto. Nas reações isodésmicas há conservação, entre produtos e reagentes, do número e tipo de ligações e nas reações homodésmicas há também conservação dos estados de hibridação de cada átomo participante. Segundo Pople [23], nesta técnica as energias de correlação são semelhantes entre os produtos e reagentes, eliminando-se então mutuamente, o que conduz a melhores valores calculados de energias de reação, $\Delta_r H^0(T = 298.15 \text{ K})$. No capítulo 6.3.1. desta dissertação são apresentadas as reações isodésmicas/homodésmicas envolvidas neste trabalho.

Referências

-
- [1] Born, M.; Oppenheimer, J. R.; Ann. Phys., **84**, 457, 1927
- [2] Hohenberg, P.; Kohn, W.; Phys. Rev. B **76**, 6062-6065, 1964
- [3] Kohn, W.; Sham, L.; J. Phys. Rev.A., **140**, 1133-1138, 1965
- [4] Becke, A.; J. Chem. Phys., **98**, 5648-5652, 1993
- [5] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G.; Phys. Ver. B, **37**, 785-789, 1998
- [6] Becke, A. D.; J. Phys. Chem., **104**, 1040, 1996
- [7] Becke, A. D.; Phys. Ver. A, **38**, 3098-3010, 1988
- [8] Sousa, S. F.; Fernandes, P. A.; Ramos, M. J.; J. Phys. Chem. A, **111**, 10439-10452, 2007
- [9] Riley, K. E.; Brothers, E. N.; Ayers, K. B.; Merz, K. M.; J. Chem. Theory Comput. , **1**, 546-553, 2005
- [10] Wang, N. X.; Wilson, A. K.; J. Chem Phys., **121**, 7632-7646, 2004
- [11] Curtis, L. A.; Raghavachary, K.; Trucks, G.W.; Pople, J. A.; J. Chem. Phys. , **94**, 7221, 1991
- [12] Curtis, L. A.; Raghavachary, K.; Redfern, P. C.; Rossolov, V.; Pople, J. A.; J. Chem. Phys., **109**, 7764, 1998
- [13] Curtis, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachary, K.; Pople, J. A.; J. Chem. Phys., **117**, 108-117, 2001
- [14] Ochterski, J. W.; Peterson G. A.; Montgomery J. A.; J. Chem. Phys., **104**, 2598, 1996
- [15] Montgomery J. A.; Frish M. J.; Ochterski, J. W.; Peterson G. A.; J. Chem. Phys., **112**, 6532, 2001
- [16] Lynch, B. J.; Truhlar, D. G.; J. Phys. Chem. A, **107**, 3898, 2003
- [17] Zhao, Y.; Lynch, B.J.; Truhlar D. G.; Phys. Chem., **7**, 43-52, 2005
- [18] Hariharan, P. C.; Pople, J. A. Theoret. Chim. Acta, **28**, 213-222, 1973
- [19] Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, J. W.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. J. Chem. Phys. , **77**, 3654-3665, 1982
- [20] Hariharan, P. C.; Pople, J. A. Chem. Phys. Lett., **16**, 217, 1972
- [21] Frish, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S.; J. Chem. Phys., **80**, 3265-3269, 1984
- [22] Scott, P. A.; Random, L.; J. Chem. Phys., **100**, 16502-16513, 1996
- [23] Hehre, W. J.; Ditchfield, R. L.; Pople, J. A.; J. Am. Chem. Soc., **92**, 4796, 1970

6. Resultados

6.1. Calorimetria de combustão em bomba estática

6.1.1. Calibração

6.1.2. Energias mássicas de combustão padrão

6.1.3. Entalpias molares de formação padrão, em fase condensada, a $T=298.15\text{ K}$

6.2. Microcalorimetria Calvet

6.2.1. Calibração

6.2.2. Entalpias molares de sublimação padrão

6.3. Cálculos Teóricos

6.3.1. Reações isodésmicas

6.3.1.1. Metoxibenzoatos de Metilo

6.3.1.2. Hidroxibenzoatos de Metilo

6.3.1.3. Ftalamidas

6.3.2. Energias das moléculas envolvidas nas reações isodésmicas

6.3.3. Energias das reações isodésmicas/homodésmicas

Referências

6. Resultados

6.1. Calorimetria de combustão em bomba estática

6.1.1. Calibração

O calorímetro usado nas experiências de combustão foi calibrado previamente por outros investigadores, usando o padrão termoquímico, ácido benzóico NBS Standard Reference Material 39j [1], sendo o valor médio calculado para o equivalente energético $\varepsilon_{\text{cal}} = 15995.3 \pm 2.0 \text{ J K}^{-1}$.

No presente trabalho fez-se uma primeira calibração do calorímetro com ácido benzóico p.a., comercializado por NAARDEN, cuja pureza havia sido confirmada previamente por outro investigador por cromatografia em fase gasosa [2]. Os cinco resultados obtidos encontram-se reunidos na tabela 6.1 e o valor médio obtido, $\varepsilon_{\text{cal}} = 15998.6 \pm 3.9 \text{ J.K}^{-1}$ é concordante, dentro do erro experimental, com o valor previamente determinado com o ácido benzóico padrão termoquímico. Posteriormente fizeram-se duas experiências de calibração, usando o padrão termoquímico, ácido benzóico NBS Standard Reference Material 39j, tendo-se obtido o valor médio 15996.1 J.K^{-1} , confirmando-se mais uma vez o valor do equivalente energético usado para todas as experiências de combustão realizadas neste trabalho, $\varepsilon_{\text{cal}} = 15995.3 \pm 2.0 \text{ J K}^{-1}$.

Tabela 6.1. Equivalente energético do calorímetro de combustão, ácido benzóico p.a

Experiência n°	1	2	3	4	5
$m(\text{ác. benzóico})/\text{g}$	0.82282	0.96808	0.77258	0.80754	0.78441
$m(\text{algodão})$	0.00242	0.00225	0.00233	0.00254	0.00230
$\epsilon_f/\text{J.K}^{-1}$	16.35	16.69	16.24	16.32	16.26
$\Delta m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	0.00	-0.2	0.00	0.00	0.00
$\Delta T_{\text{ad}}/\text{K}$	1.3619	1.5998	1.2774	1.3348	1.2955
$-\Delta U(\text{ác. benzóico})/\text{J}$	21749.91	25590.11	20421.81	21345.92	20734.52
$-\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{J}$	0.39	0.36	0.42	0.84	0.30
$-\Delta U(\text{ignição})/\text{J}$	0.62	0.47	0.51	0.50	0.50
$-\Delta U(\text{algodão})/\text{J}$	39.30	36.54	37.84	41.25	37.35
$(\epsilon_{\text{cal}} + \epsilon_f)/(\text{J.K}^{-1})$	15999.86	16017.69	16017.37	16020.79	16021.99
$\epsilon_{\text{cal}}/(\text{J.K}^{-1})$	15983.51	16001.06	16001.13	16004.47	16005.73
$\langle \epsilon_{\text{cal}} \rangle/(\text{J.K}^{-1}) = 15998.6 \pm 3.9$					

Tabela 6.2. Equivalente energético do calorímetro de combustão determinado com ácido benzóico NBS 39j

Experiência nº	1	2
m (ác. benzóico)	1.27175	1.01037
m (algodão)	0.00259	0.00298
$\varepsilon_f / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	17.38	16.78
$\Delta m (\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	0.0	0.0
$\Delta T_{ad} / \text{K}$	2.10260	1.66944
$-\Delta U$ (ác. benzóico)	33618.33	26707.94
$-\Delta U$ (carbono) / J	0.0	17.16
$-\Delta U(\text{HNO}_3)$	0.002	0.01
$\Delta U(\text{ignição}) / \text{J}$	0.51	0.52
$-\Delta U$ (algodão) / J	42.06	48.40
$\varepsilon_{cal} / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1})$	15991.81	16000.39
$\langle \varepsilon_{cal} \rangle / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1}) = 15996.1$		

6.1.2. Energia mássica de combustão padrão

Nas tabelas 6.3 a 6.6 são apresentadas os resultados para todas as experiências de combustão realizadas para determinação dos valores médios de energia mássica de combustão padrão, $\Delta_c u^0$, dos quatro compostos em estudo, conforme descrito no capítulo 5

No caso das experiências de combustão do 4-hidroxibenzoato de metilo utilizou-se o *n*-hexadecano como auxiliar de combustão: o valor considerado para a energia mássica de combustão padrão, $\Delta_c u^0 = -(47136.7 \pm 2.3) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, foi determinado no laboratório por outros investigadores.

Tabela 6.4. Energia mássica de combustão padrão, ($p^0 = 0.1$ MPa), do 4-hidroxibenzoato de metilo, a $T = 298.15$ K

[illegible]

Tabela 6.5. Energia mássica de combustão padrão, ($p^0 = 0.1$ MPa), da isoftalamida, a $T = 298.15$ K

[illegible]

6.1.3. Entalpias molares de formação padrão, em fase condensada, a $T=298.15\text{ K}$

Na Tabela 6.7. são apresentados os valores da energia molar de combustão padrão, $\Delta_c U_m^0$, da entalpia molar de combustão padrão, $\Delta_c H_m^0$ e da entalpia molar de formação padrão $\Delta_f H_m^0(\text{cr})$, derivados para os compostos em estudo, no estado condensado a $T = 298.15\text{ K}$, a partir dos valores médios das respectivas energias mássicas de combustão padrão, $\Delta_c U^0$, determinados por calorimetria de combustão em seio de oxigénio (ver capítulo 3)

Tabela 6.7. Energias molares de combustão padrão, entalpias molares de combustão padrão e entalpias molares de formação padrão ($p^0 = 0.1\text{ MPa}$) dos compostos estudados, a $T = 298.15\text{ K}$

Composto	$-\Delta_c U_m^0$ kJ.mol ⁻¹	$-\Delta_c H_m^0$ kJ.mol ⁻¹	$-\Delta_f H_m^0(\text{cr})$ kJ.mol ⁻¹
4MOBZ	4444.4 ± 2.0	4446.9 ± 2.0	523.8 ± 2.3
4HOBZ	3725.4 ± 1.9	3726.6 ± 1.9	564.8 ± 2.2
ISOFTA	3833.2 ± 1.8	3833.2 ± 1.8	458.2 ± 2.1
TEFTA	3839.1 ± 1.5	3839.1 ± 1.5	452.3 ± 1.8

6.2. Microcalorimetria Calvet

6.2.1. Calibração

O funcionamento do microcalorímetro Calvet foi testado a $T = 548.3$ K, com o padrão termoquímico, 1,3,5-trifenilbenzeno [3]. A partir de seis experiências independentes de sublimação do 1,3,5-trifenilbenzeno, obteve-se para o calorímetro um valor de $k(T) = 1.047 \pm 0.010$, sendo $k(T)$ definido (ver capítulo 4) como a razão entre os valores calculado e observado experimentalmente, para a entalpia de sublimação do 1,3,5-trifenilbenzeno, à temperatura T , $\Delta_{cr,298.15K}^{g,TK}H_m$ (calculado) e $\Delta_{cr,298.15K}^{g,TK}H_m$ (observado) respetivamente. O valor de $\Delta_{cr,298.15K}^{g,TK}H_m$ (calculado) foi calculado usando $\Delta_{cr}^g H_m^0(298.15\text{ K}) = 149.8 \pm 1.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [3], e os valores de correção energética, para a $T = 548.2$ K, $\int_{298.15K}^{TK} C_p(g)dT$, obtidos por outros investigadores, usando termodinâmica estatística e cálculos DFT/B3LYP para obter os modos vibracionais da molécula. Os resultados estão resumidos na tabela 6.8.

Tabela 6.8. Experiências de calibração do microcalorímetro Calvet, a $T = 548.3$ K

m / mg	T / K	$\Delta_{cr,298.15K}^{g,TK}H_m$ (observado)	$\Delta_{cr,298.15K}^{g,TK}H_m$ (calculado)	$k(T)$
		kJ.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}	
4.674	548.2	252.07	266.51	1.0573
4.719	548.4	253.68	266.57	1.0508
4.764	548.3	247.14	266.54	1.0785
4.263	548.2	265.48	266.50	1.0038
4.025	548.3	254.97	266.56	1.0454
4.768	548.4	255.02	266.60	1.0454
$\langle k \rangle = 1.047 \pm 0.010$				

6.2.2. Entalpias molares de sublimação padrão

Os valores das entalpias de sublimação padrão das duas ftalamidas, $\Delta_{cr}^g H_m^0(298.15\text{ K})$, foram derivados dos valores de entalpia de sublimação observados, $\Delta_{cr,298.15K}^{g,TK}H_m$, a $T = 548.2$ K, (ver capítulo 4). Os resultados experimentais obtidos estão apresentados nas tabelas 6.9 e 6.10

Tabela 6.9. Entalpia molar de sublimação padrão, ($p^0 = 0.1 \text{ MPa}$), isoftalamida, a $T = 298.15 \text{ K}$

Exp	m / mg	T / K	$\frac{\Delta_{\text{cr},298.15\text{K}}^{\text{g},TK} H_{\text{m}}}{\text{kJ.mol}^{-1}}$	$\frac{\int_{298.15\text{K}}^{TK} C_p(\text{g})dT}{\text{kJ.mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0(298.15\text{K})}{\text{kJ.mol}^{-1}}$
1	4.178	548.3	222.51	53.42	169.08
2	4..974	548.3	224.44	53.43	171.02
3	3.919	548.3	224.64	53.42	171.22
4	4.041	548.2	224.01	53.40	170.61
5	4.507	548.2	222.49	53.40	169.08
6	4.620	548.2	225.11	53.40	171.71
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0(298.15\text{K}) = 170.5 \pm 3.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$					

Tabela 6.10. Entalpia molar de sublimação padrão, ($p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$), tereftalamida, a $T = 298.15 \text{ K}$

Exp	m / mg	T / K	$\frac{\Delta_{\text{cr}, 298.15 \text{ K}}^{\text{g}, T \text{ K}} H_{\text{m}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\int_{298.15 \text{ K}}^{T \text{ K}} C_p(g) dT}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
1	5.793	547.9	224.19	53.04	171.15
2	4.656	547.9	226.49	53.03	173.46
3	4.244	548.2	226.10	53.12	172.98
4	4.429	548.3	228.00	53.14	174.86
5	4.921	548.4	231.14	53.17	177.97
6	4.001	548.4	229.84	53.17	176.67
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0(298.15 \text{ K}) = 174.5 \pm 4.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$					

6.3. Cálculos Teóricos

Para o estudo termoquímico computacional de um composto, ou seja para a determinação do respetivo valor de entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, a 298.15 K, $\Delta_f H^0(T = 298.15 \text{ K})$, recorre-se a reações isodésmicas e homodésmicas, envolvendo o referido composto, para as quais se calculam as energias de todas as espécies a $T = 0 \text{ K}$ e daí o valor da energia molar de reação $\Delta_r E^0(T = 0 \text{ K})$ (ver capítulo 5).

O método de cálculo utilizado no decurso deste trabalho para a otimização de geometrias e análise de frequências vibracionais de todas as espécies reacionais foi o método dos funcionais de densidade, DFT, com o funcional híbrido B3LYP. As geometrias de todos os compostos envolvidos nas reações isodésmicas foram otimizados com dois conjuntos de funções de base: 6-31G(d) e 6-311+G(2df,2p).

A geometria obtida para cada molécula com o conjunto de funções de base 6-31G(d) foi utilizada para a construção e diagonalização da matriz Hessiana, o que permitiu classificá-la como um mínimo na superfície de energia potencial. Usando esta geometria otimizada obtiveram-se as correções entálpicas à energia calculada a $T = 0 \text{ K}$, $E_{\text{B3LYP/6-311G**}}$, para cada molécula e ainda as frequências vibracionais harmónicas necessárias ao cálculo dos valores das capacidades caloríficas dos compostos estudados experimentalmente e utilizadas para as correções térmicas, $\int_{298.15 \text{ K}}^{TK} c_p(g) dT$, da entalpia de sublimação observada por microcalorimetria Calvet à temperatura T , para a temperatura $T = 298.15 \text{ K}$.

Além destes cálculos levaram-se a cabo outros mais complexos, particularmente a nível G3, para o cálculo das energias das moléculas envolvidas em todas as reações isodésmicas ou homodésmicas usadas no presente trabalho

Este trabalho envolveu não só os compostos estudados experimentalmente, mas também os respetivos isómeros.

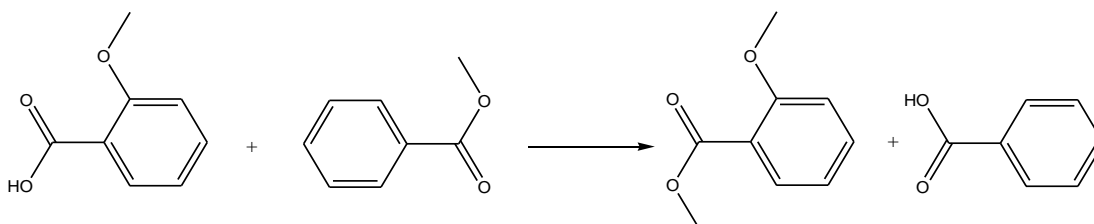
Os resultados para os cálculos teóricos serão apresentados em três famílias de compostos: Metoxibenzoatos de Metilo, Hidroxibenzoatos de Metilo e Ftalamidas

6.3.1. Reações Isodésmicas/Homodésmicas

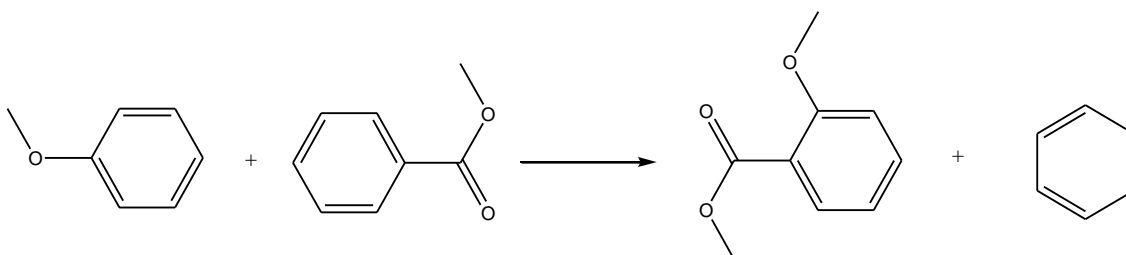
6.3.1.1. Metoxibenzoatos de Metilo

Para a obtenção de entalpias molares de formação padrão $\Delta_f H^0 (T = 298.15 \text{ K})$ dos isómeros metoxibenzoato de metilo, recorreu-se ao seguinte conjunto de esquemas químicos de natureza homodésmica:

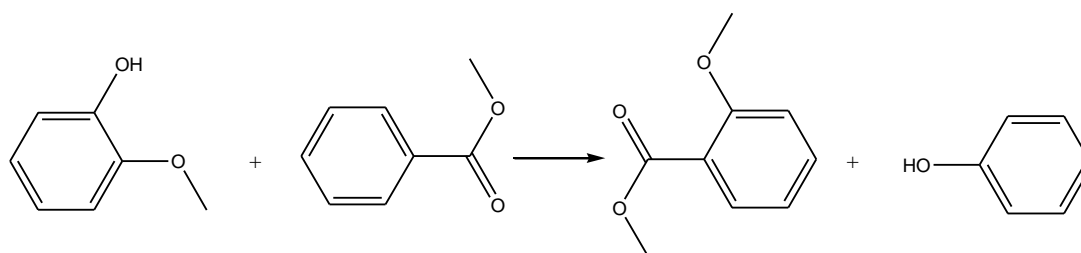
Reação I



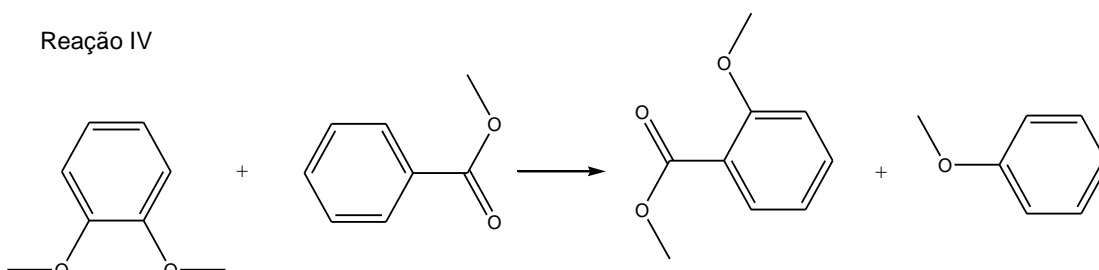
Reação II



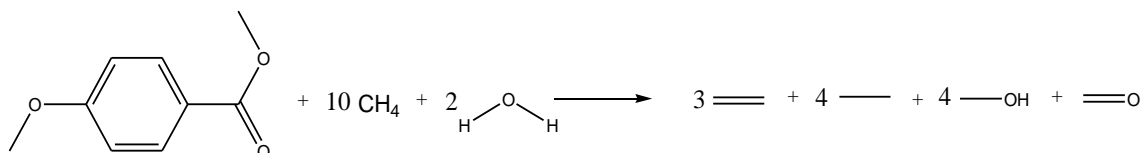
Reação III



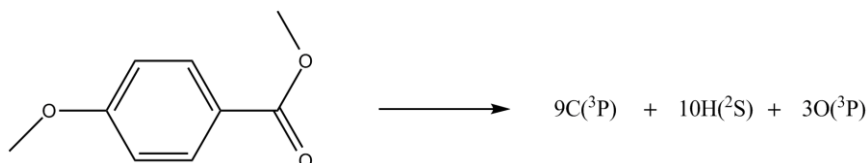
Reação IV



Em complemento das reações anteriores, recorreu-se também a outros esquemas mais genéricos, nomeadamente a reação de separação de ligações (BSR) que representam a separação de todas as ligações entre átomos pesados (*i.e.*, distintos dos átomos de hidrogénio) que ocorrem na molécula em estudo, na quantidade correspondente de moléculas diatómicas simples envolvendo o mesmo tipo de ligação:



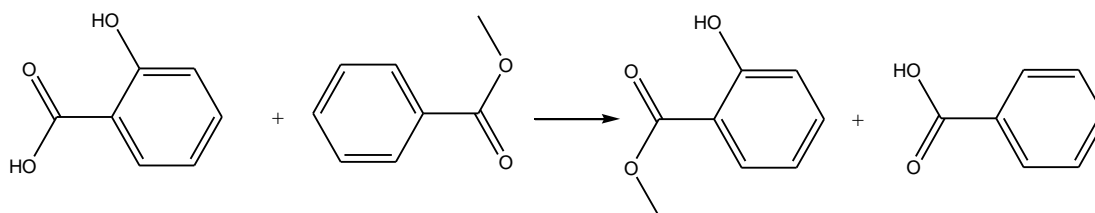
e ainda a reação de atomização (ATM), que é um esquema ainda mais genérico, mas que está o mais longe possível de ser isodésmico:



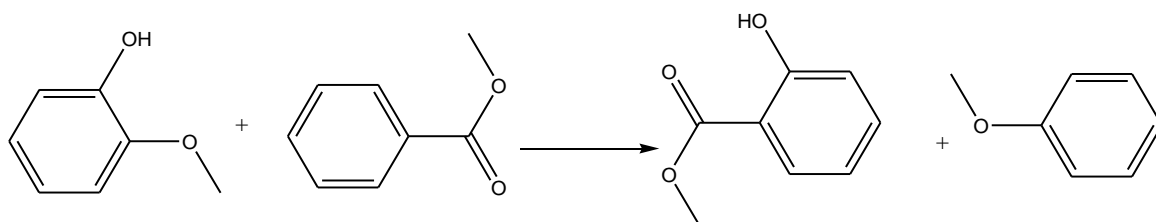
6.3.1.2. Hidroxibenzoatos de Metilo

Para a obtenção de entalpias padrão de formação $\Delta_f H^0(T=298.15 \text{ K})$ para os isómeros hidroxibenzoato de metilo recorreu-se ao seguinte conjunto de esquemas químicos de natureza homodésmica:

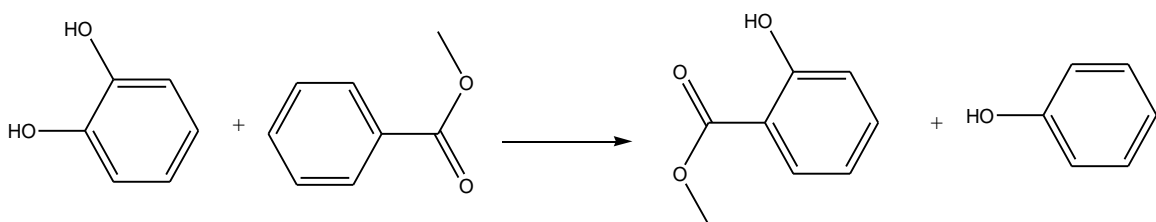
Reação V



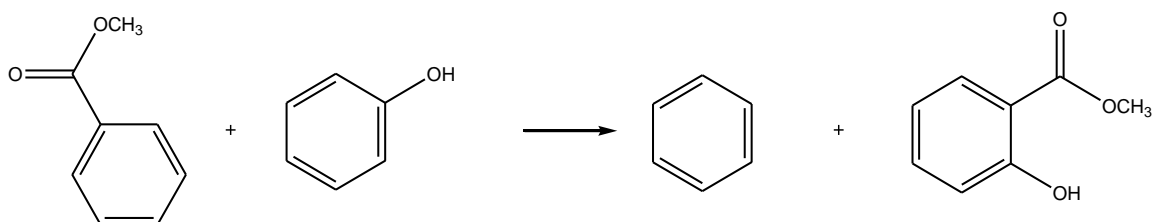
Reação VI



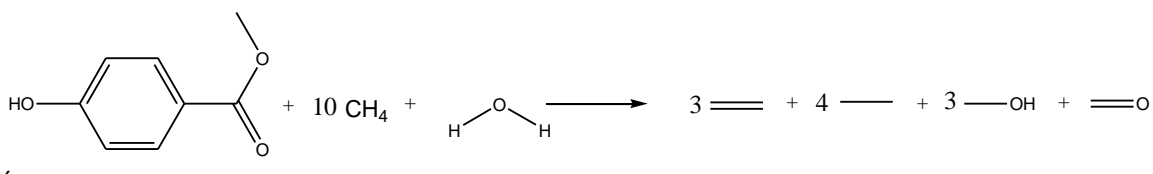
Reação VII



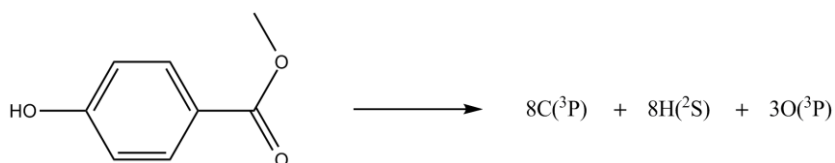
Reação VIII



Em complemento das reações anteriores, recorreu-se também a esquemas genéricos de separação de ligações (BSR):



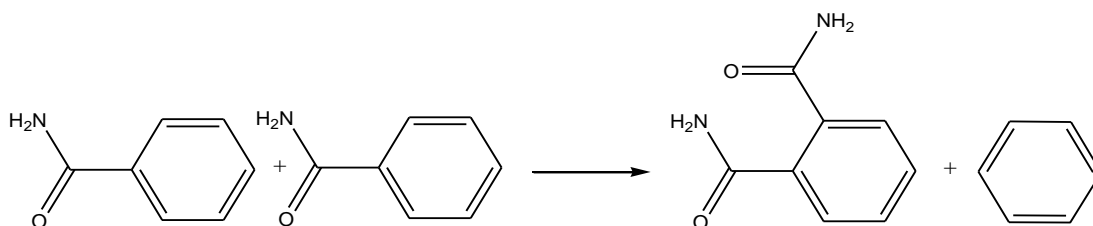
e ainda a reação de atomização (ATM):



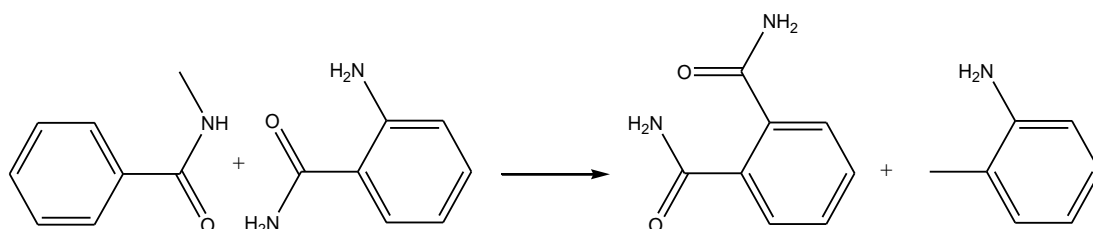
6.3.1.3. Ftalamidas

Para a obtenção de entalpias padrão de formação $\Delta_f H^0(T = 298.15 \text{ K})$ das ftalamidas recorreu-se ao seguinte conjunto de esquemas químicos de natureza homodésmica:

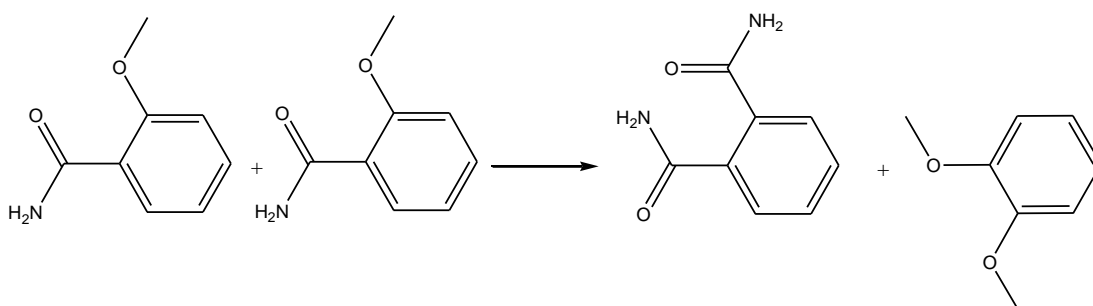
Reação IX



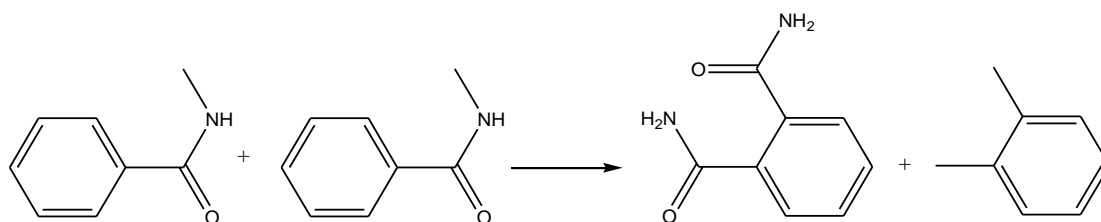
Reação X



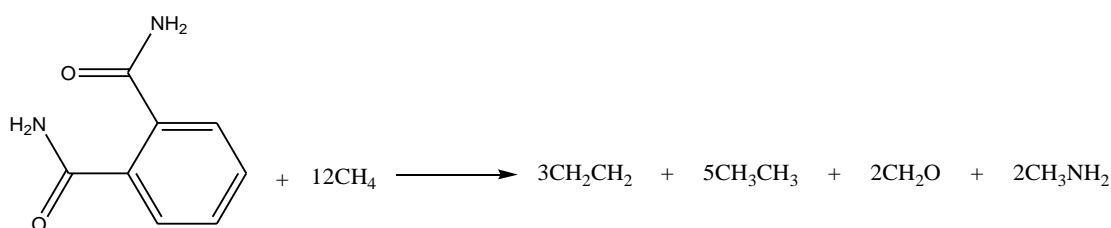
Reação XI



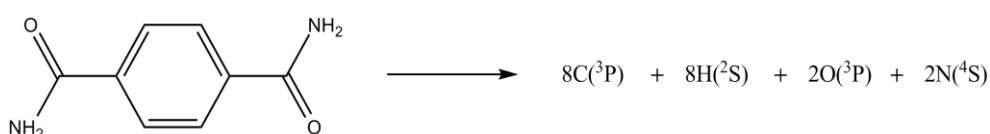
Reação XII



Em complemento das reações anteriores, recorreu-se também a esquemas genéricos de separação de ligações (BSR):



e ainda a reação de atomização (ATM):



6.3.2. Energias das moléculas envolvidas nas reações isodésmicas/homodésmicas

As energias obtidas ao nível B3LYP/6-311+G(2df,2p)// B3LYP/6-311+G(2df,2p), $E_{\text{B3LYP/6-311+G(2df,2p)}}$, as correções térmicas obtidas ao nível B3LYP/6-31G(d)// B3LYP/6-31(d) e as entalpias absolutas obtidas ao nível G3, H_{G3} , para todos os compostos estudados neste trabalho, bem como para todas as moléculas auxiliares utilizadas nas reações isodésmicas estão reunidos na Tabela 6.11.

Tabela 6.11. Energias das moléculas envolvidas no estudo dos metoxibenzoatos de metilo, hidroxibenzoatos de metilo e das ftalamidas em Hartree ($E_{\text{h}} = 2625501.54 \text{ J.mol}^{-1}$)

Molécula	$E_{\text{B3LYP/6-311+G(2df,2p)}}$	Correção entálpica	H_{G3}
Ácido 2-metoxibenzoico	-535.533210363	0.153974	-534.978811
Ácido 3-metoxibenzoico	-535.538409503	0.153860	-534.983316
Ácido 4-metoxibenzoico	-535.540225593	0.153905	-534.984349
Ácido o-hidroxibenzoico	-496.23594919	0.125151	-495.737803
Ácido m-hidroxibenzoico	-496.224852764	0.12472	-495.727844
Ácido p-hidroxibenzoico	-496.227852267	0.124865	-495.729963
o-metoxifenol	-422.143991444	0.141826	-421.684314

Tabela 6.11. (Continuação) Energias das moléculas envolvidas no estudo dos metoxibenzoatos de metilo, hidroxibenzoatos de metilo e das ftalamidas em Hartree ($E_h = 2625501.54 \text{ J.mol}^{-1}$)

Molécula	$E_{\text{B3LYP/6-311G**}}$	Correção entálpica	H_{G3}
m-metoxifenol	-422.143294694	0.141577	-421.683045
p-metoxifenol	-422.139833016	0.141459	-421.679877
o-hidroquinona	-382.831023585	0.112572	-382.429428
m-hidroquinona	-382.831102975	0.112539	-382.428828
p-hidroquinona	-382.827431061	0.112383	-382.425546
o-dimetoxibenzeno	-461.444417337	0.170296	-460.928822
m-dimetoxibenzeno	-461.455505815	0.170676	-460.937175
p-dimetoxibenzeno	-461.452099212	0.170577	-460.933885
o-aminotolueno	-327.036401809	0.148318	-326.643549
m-aminotolueno	-327.036593284	0.147263	-326.642886
p-aminotolueno	-327.035571482	0.147232	-326.641925
o-aminobenzamida	-456.480761109	0.149444	-455.988752
m-aminobenzamida	-456.475729177	0.149251	-455.984453
p-aminobenzamida	-456.477384984	0.149322	-455.985222
o-metoxibenzamida	-515.660057944	0.166069	-515.111047
m-metoxibenzamida	-515.658900514	0.165899	-515.106582
p-metoxibenzamida	-515.660634198	0.166017	-515.107702
o-metilbenzamida	-440.421786410	0.160283	-439.934528
m-metilbenzamida	-440.425203540	0.159226	-439.936276
p-metilbenzamida	-440.425466629	0.159212	-439.937277
o-xileno	-310.985768296	0.159210	-310.595530
m-xileno	-310.986508539	0.158174	-310.595319
p-xileno	-310.986434337	0.159091	-310.596016
2-metoxibenzoato de metilo	-574.842632476	0.181666	-574.231646
3-metoxibenzoato de metilo	-574.851540929	0.182666	-574.238561
4-metoxibenzoato de metilo	-574.853093545	0.182723	-574.239335
2-hidroxibenzoato de metilo	-535.549249764	0.153953	-534.993311
3-hidroxibenzoato de metilo	-535.539124712	0.153592	-534.984075
4-hidroxibenzoato de metilo	-535.540780297	0.153649	-534.985153
Ftalamida	-569.860043384	0.161209	-569.275504
Isoftalamida	-569.863560468	0.161151	-569.277044
Tereftalamida	-569.862479194	0.161150	-569.275852
Ácido benzóico	-420.973661346	0.119732	-420.537502
Fenol	-307.578644254	0.107405	-307.237651
Benzeno	-232.326726306	0.102343	-232.046754

Tabela 6.11. (Continuação) Energias das moléculas envolvidas no estudo dos metoxibenzoatos de metilo, hidroxibenzoatos de metilo e das ftalamidas em Hartree ($E_h = 2625501.54 \text{ J.mol}^{-1}$)

Molécula	$E_{\text{B3LYP/6-311G**}}$	Correção entálpica	H_{G3}
Anisole	-346.890721426	0.136503	-346.491638
Benzoato de metilo	-460.286820413	0.148502	-459.792769
Benzamida	-401.094877679	0.131793	-400.661542
Carbono, C(^3P)	----	----	-37.825356
Oxigénio, O(^3P)	----	----	-75.02863
Hidrogénio, H(^2S)	----	----	-0.498642
Azoto, N(^4S)	---	---	-54.561982
Metano	-40.5368943608	0.047276	-40.453810
Água	-76.4622133885	0.024126	-76.378262
Eteno	-78.6210367488	0.05327	-78.503412
Etano	-79.8616228045	0.076818	-79.718911
Metanol	-115.771748203	0.053758	-115.624915
Formaldeído	-114.547793019	0.029611	-114.427242
Metilamida	-95.8995156727	0.066310	-95.755734

6.3.3. Energias das reações isodésmicas/homodésmicas

Nas tabelas 6.12 a 6.14 encontram-se resumidos, por classe de compostos, os valores da variação de entalpia molares de reação padrão das diferentes reações isodésmicas/homodésmicas, a $T = 298.15 \text{ K}$, $\Delta_r H^0(T = 298.15 \text{ K})$, derivadas dos valores calculados das energias de reação $\Delta_r E^0(T = 0 \text{ K})$, conforme descrito no capítulo 5.

Tabela 6.12. Valores calculados para as entalpias molares das reações envolvendo metoxibenzoatos de metilo, a $T=298.15$ K.

Composto	Reação	$\Delta_r H_m^0$	
		kJ mol ⁻¹	
		B3LYP 6-311+G(2df,2p)	G3
2-metoxibenzoato de metilo	I	6.981	6.385
	II	18.870	15.771
	III	27.734	20.442
	IV	-7.207	-4.445
	ATM	---	9796.094
	BSR	526.8	560.513
3-metoxibenzoato de metilo	I	0.167	0.058
	II	-1.894	-2.384
	III	-0.205	-1.045
	IV	0.144	-0.670
	ATM	---	9814.249
	BSR	547.604	578.668
4-metoxibenzoato de metilo	I	0.890	0.738
	II	-5.821	-4.416
	III	-12.911	-11.395
	IV	-12.467	-11.340
	ATM	---	9816.281
	BSR	551.530	580.701

Tabela 6.13. Valores calculados para as entalpias molares de reação para os hidroxibenzoatos de metilo, a $T=298.15\text{ K}$

Composto	Reação	$\Delta_r H_m^0$	
		kJ mol ⁻¹	
		B3LYP 6-311+G(2df,2p)	G3
2-hidroxibenzoato de metilo	V	-0.288	-0.633
	VI	-23.712	-20.652
	VII	-25.641	-23.013
	VIII	-26.576	-25.323
	ATM	---	8704.6686
	BSR	542.771	582.352
3-hidroxibenzoato de metilo	V	-2.654	-2.531
	VI	0.748	0.265
	VII	0.290	0.339
	VIII	-0.941	-1.074
	ATM	---	8680.437
	BSR	538.573	558.103
4-hidroxibenzoato de metilo	V	0.643	0.202
	VI	-12.228	-10.883
	VII	-13.138	-11.786
	VIII	-51.38	-3.904
	ATM	---	8683.267
	BSR	542.771	560.933

Tabela 6.14. Valores calculados para as entalpias molares de reação para as ftalamidas, a $T=298.15\text{ K}$

Composto	Reação	$\Delta_r H_m^0$	
		kJ mol ⁻¹	
		B3LYP 6-311+G(2df,2p)	G3
Ftalamida	IX	7.750	2.169
	X	15.497	11.098
	XI	39.441	46.650
	XII	-6.264	-5.193
	ATM	---	9195.285
	BSR	633.941	657.638
Isoftalamida	IX	-1.637	-1.875
	X	1.880	2.098
	XI	-3.246	-2.770
	XII	3.180	0.496
	ATM	---	9199.328
	BSR	643.327	661.682
Tereftalamida	IX	1.199	1.255
	X	12.200	12.398
	XI	16.759	14.879
	XII	10.073	7.052
	ATM	---	9196.198
	BSR	640.491	658.552

Referências

[1] Certificate of Analysis, Standard Reference Material 39j, Benzoic Acid Calorimetric Standard N.B.S., Washington, 1995

[2] Comunicação Pessoal do Investigador Tiago L. P. Galvão

[3] Sabbah, R.; An. Xu-wu, Chickos, J.S.; Planas Leitão, M.L.; Roux, M.V.; Torres, L.A, *Thermochim. Acta*, **331**, 93-204, 1999

7. Resultados Finais e Discussão

7.1. Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, a $T=298.15$ K, obtidas experimentalmente

7.2. Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, a $T=298.15$ K, obtidas computacionalmente

7.3. Discussão

Referências

7. Resultados Finais e Discussão

Neste capítulo são apresentados os valores experimentais e computacionais para as entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, dos quatro compostos estudados. Os valores deste parâmetro termoquímico para os isómeros destes compostos, cujo estudo experimental não foi efetuado, foram estimados usando os mesmos métodos computacionais e são também apresentados e discutidos

7.1. Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, a $T=298.15$ K, obtidas experimentalmente

Os valores das entalpias molares de formação padrão em fase gasosa a $T=298.15$ K, $\Delta_f H_m^0(g)$, foram calculados combinando os valores das entalpias molares de formação padrão, na fase condensada, $\Delta_f H_m^0(cr, 298.15 \text{ K})$ (obtidas por calorimetria de combustão em bomba estática, capítulo 3) e das entalpias molares de sublimação padrão $\Delta_{cr}^g H_m^0(298.15 \text{ K})$, (para as ftalamidas estudadas nesta dissertação, os valores foram obtidos por microcalorimetria Calvet - capítulo 4- para os outros dois compostos, os valores foram determinados por outro investigador, usando o método Estático [1]), ou seja:

$$\Delta_f H_m^0(g, 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H_m^0(cr, 298.15 \text{ K}) + \Delta_{cr}^g H_m^0(298.15 \text{ K}) \quad 7.1$$

Na tabela 7.1 são apresentados os resultados experimentais para entalpias molares de formação padrão, nos estados condensado e gasoso, e para as entalpias molares de sublimação padrão, a $T=298.15$ K.

Tabela 7.1. Entalpias molares de formação padrão, nas fases cristalina e gasosa, e entalpias molares de sublimação padrão, a $T=298.15$ K, para os compostos estudados.

Composto	$-\Delta_f H_m^0(\text{cr})$ kJ.mol ⁻¹	$\Delta_{\text{cr}}^g H_m^0$ kJ.mol ⁻¹	$-\Delta_f H_m^0(\text{g})$ kJ.mol ⁻¹
4MOBZ	523.8 ± 2.3	87.9 ± 0.2 [1]	435.9 ± 2.3
4HOBZ	564.8 ± 2.2	108.3 ± 0.1 [1]	456.4 ± 2.2
ISOFTA	458.2 ± 2.1	170.5 ± 3.8	287.7 ± 4.3
TEFTA	452.3 ± 1.8	174.5 ± 4.2	277.8 ± 4.6

7.2. Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, a $T=298.15$ K, obtidas computacionalmente

Os valores das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, a $T=298.15$ K, obtidos para os compostos estudados experimentalmente, foram também determinados por cálculo computacional, através dos valores da variação de entalpia de reações apropriadas dos tipos isodésmico/homodésmico (I a XII), de reações atomização (ATM) e de reações de separação de ligações (BSR), para cada composto, conforme descrito no capítulo 6 desta dissertação. Os resultados são apresentados, agrupados por famílias de compostos, nas tabelas 7.3 a 7.5. Os valores experimentais das entalpias de formação no estado gasoso das moléculas auxiliares nas referidas reações (I a XII) retirados da literatura e utilizados para o cálculo de $\Delta_f H_m^0(\text{g})$ dos compostos estudados, encontram-se coligidos na tabela 7.2

Tabela 7.2. Valores da literatura para entalpias de formação padrão no estado gasoso das moléculas auxiliares

Moléculas auxiliares	$\Delta_f H_m^0(g)$
Ácido o-metoxibenzóico	-433,8 ± 1,2 [2]
Ácido m- metoxibenzóico	-446.10 ± 0.80 [2]
Ácido p- metoxibenzóico	-451,9 ± 1,4 [2]
Ácido o-hidroxibenzóico	-493,4 [3]
Ácido m- hidroxibenzóico	-465,5 [3]
Ácido p- hidroxibenzóico	-480,5 [3]
2-metoxifenol	-246,1 ± 1,9 [4]
3-metoxifenol	-240,4 ± 2,1 [4]
4-metoxifenol	-229,7 ± 1,8 [4]
o-dimetoxibenzeno	-202,4 ± 3,4 [5]
m-dimetoxibenzeno	-221,8 ± 2,4 [5]
p-dimetoxibenzeno	-211,5 ± 3,0 [5]
o-hidroquinona	-267,5 ± 1,9 [6]
m-hidroquinona	-275,0 [7]
p-hidroquinona	-272,0 [8]
Benzamida	-100.9 ± 1.1 [9]
o-aminotolueno	53.2 ± 0.5 [10]
m-aminotolueno	61.1 [11]
p-aminotolueno	62.2 [12]
o-aminobenzamida	-113.1 ± 1.5 [13]
m-aminobenzamida	-98.9 ± 1.6 [13]
p-aminobenzamida	-100.3 ± 1.6 [13]
o-metoxibenzamida	-254.3 ± 1.6 [14]

Tabela 7.2. (Continuação) Valores da literatura para entalpias de formação padrão no estado gasoso das moléculas auxiliares.

Moléculas auxiliares	$\Delta_f H_m^0(g)$
m-metoxibenzamida	-255.7 ± 1.6 [14]
p-metoxibenzamida	-257.0 ± 1.8 [14]
o-metilbenzamida	-128.2 ± 1.2 [15]
m-metilbenzamida	-132.4 ± 1.8 [15]
p-metilbenzamida	-134.6 ± 1.7 [15]
o-xileno	19.0 ± 1.1 [16]
m-xileno	17.2 ± 0.75 [17]
p-xileno	17.9 ± 1.0 [17]
Ácido benzóico	$-294,0 \pm 2,2$ [18]
Anisole	$-79,69 \pm 0,92$ [19]
Benzeno	$82,6 \pm 0,7$ [18]
Fenol	$-96,36 \pm 0,59$ [20]
Benzoato de metilo	$-269,3 \pm 5,1$ [21]
Metano	$-201,5 \pm 0,2$ [22]
Água	$-241,826 \pm 0,040$ [23]
Etano	$-84,0 \pm 0,4$ [24]
Eteno	$52,47 \pm$ [25]
Metanol	$-201,5 \pm 0,2$ [18]
Metilamina	-23.5 [26]
Formaldeído	$-108,6 \pm 0,46$ [27]
Carbono	$716,68 \pm 0,45$ [23]
Hidrogénio	$217,998 \pm 0,006$ [23]
Oxigénio	$249,18 \pm 0,10$ [23]
Azoto	$472,68 \pm 0.40$ [23]

Tabela 7.3. Valores das entalpias molares de formação padrão em fase gasosa para os metoxibenzoatos de metilo, a $T=298.15\text{ K}$

		$-\Delta_f H_m^0(\text{g})$ kJ.mol ⁻¹		Experimental
	Reação	B3LYP 6-311+G(2df,2p)	G3	
2-metoxibenzoato de metilo	I	402.1	402.7	
	II	412.7	415.8	
	III	397.3	398.6	
	IV	399.2	396.5	
	ATM	---	418.4	
	BSR	410.6	421.4	
3-metoxibenzoato de metilo	I	421.2	421.3	
	II	433.5	434.0	
	III	413.5	414.4	
	IV	411.3	412.1	
	ATM	---	436.6	
	BSR	429.7	439.5	
4-metoxibenzoato de metilo	I	426.3	426.5	435.9 ± 2.3
	II	437.4	436.0	
	III	415.6	414.0	
	IV	413.6	412.5	
	ATM	---	438.6	
	BSR	433.7	441.5	

Tabela 7.4. Valores das entalpias molares de formação padrão em fase gasosa para os hidroxibenzoatos de metilo, a $T=298.15\text{ K}$

		$\frac{-\Delta_f H_m^0(\text{g})}{\text{kJ.mol}^{-1}}$		Experimental
	Reação	B3LYP 6-311+G(2df,2p)	G3	
2-hidroxibenzoato de metilo	V	469.0	469.3	
	VI	459.4	456.4	
	VII	473.4	463.4	
	VII	474.8	473.9	
	ATM	---	479.7	
	BSR	465.4	483.5	
3-hidroxibenzoato de metilo	V	443.4	443.3	
	VI	429.3	429.7	
	VII	447.6	448.3	
	VII	449.2	449.6	
	ATM	---	455.5	
	BSR	439.7	459.3	
4-hidroxibenzoato de metilo	V	455.2	455.6	456.4 ± 2.2
	VI	431.5	430.2	
	VII	458.1	456.7	
	VII	453.4	452.5	
	ATM	---	458.3	
	BSR	443.9	462.1	

Tabela 7.5. Valores das entalpias molares de formação padrão em fase gasosa para as ftalamidas, a $T=298.15$ K

		$-\Delta_f H_m^0(g)$	
		kJ.mol^{-1}	
	Reação	B3LYP 6-311+G(2df,2p)	G3
Ftalamida	IX	276.6	282.2
	X	279.0	283.4
	XI	266.8	259.6
	XII	281.7	286.6
	ATM	---	274.1
	BSR	262.3	286.0
Isoftalamida	IX	286.0	286.3
	X	290.5	290.3
	XI	292.8	292.4
	XII	278.8	281.5
	ATM	---	278.2
	BSR	271.7	290.0
Tereftalamida	IX	283.2	283.1
	X	284.9	284.7
	XI	285.7	287.6
	XII	277.0	280.0
	ATM	---	275.0
	BSR	268.8	286.9

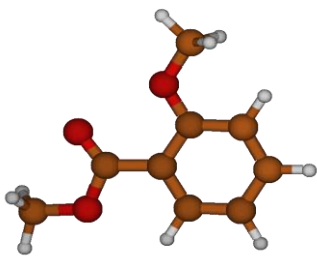
7.3. Discussão

Para o 4-metoxibenzoato de metilo o valor da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado, publicado por Guthrie [28], $-520.9 \pm 1.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, é concordante dentro do erro experimental com o agora determinado, $-523.8 \pm 2.3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

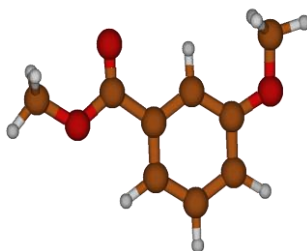
Relativamente ao valor experimental da entalpia molar de formação padrão do 4-metoxibenzoato de metilo, no estado gasoso, $-435.9 \pm 2.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$, verifica-se uma boa concordância com as estimativas obtidas por distintas metodologias de cálculo (Tabela

7.3). com exceção das estimativas obtidas a partir das reações III e IV, para as quais parece ocorrer um desvio de cerca de 20 kJ.mol^{-1} . A qualidade destas estimativas permite então prever que os valores da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, para os isômeros 2-metoxibenzoato de metilo e 3-metoxibenzoato de metilo, serão aproximada e respetivamente, -418 kJ.mol^{-1} e -437 kJ.mol^{-1} .

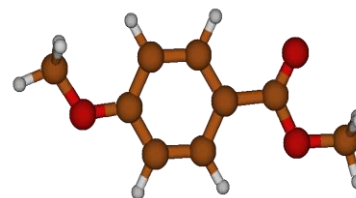
As geometrias dos metoxibenzoatos de metilo. obtidas ao nível B3LYP/6-311+G(2df,2p), estão apresentadas em baixo. Os substituintes estão coplanares com o anel aromático em todos os isômeros. Para o derivado 2-metoxibenzoato de metilo a geometria mais estável prevê uma distância máxima entre os átomos de oxigénio dos dois substituintes benzénicos. Será provavelmente essa repulsão estereoquímica a razão para que o valor de entalpia molar de formação deste isómero seja menos negativo em quase 20 kJ mol^{-1} . do que os valores deste parâmetro para os outros dois isômeros, que são iguais entre si, dentro do erro experimental



2-metoxibenzoato de metilo



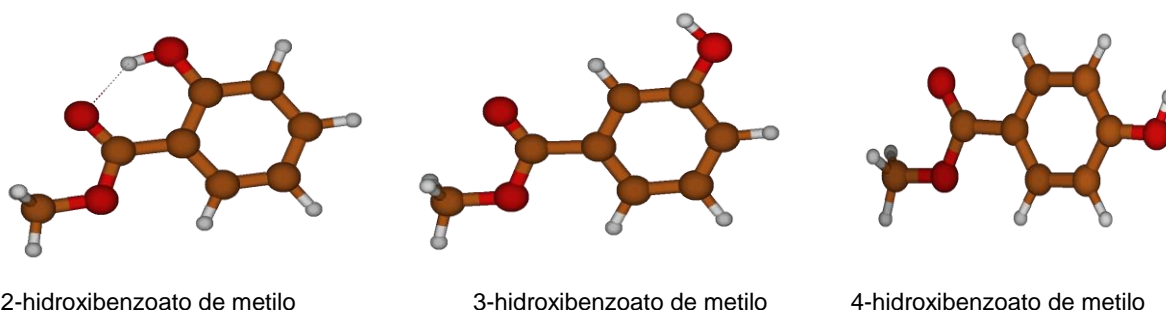
3-metoxibenzoato de metilo



4-metoxibenzoato de metilo

Para os hidroxibenzoatos de metilo não há valores de literatura para comparação. O valor experimental de entalpia molar de formação padrão obtido neste trabalho, $-456.4 \pm 2.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, é bastante bem reproduzido por todas as estimativas obtidas computacionalmente (Tabela 7.4), verificando-se de novo uma excelente concordância entre os valores obtidos pelas duas metodologias de cálculo. Na realidade, pode observar-se que, excluindo as estimativas resultantes da reação VI, a maioria das estimativas computacionais são concordantes com os valores experimentais, dentro do erro experimental. Pode então dizer-se que estes métodos de cálculo são fiáveis, permitindo assim estimar os valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, para os isômeros, cujo estudo experimental não foi efetuado, 2-hidroxibenzoato de metilo, -471 kJ.mol^{-1} , e 3-hidroxibenzoato de metilo, -448 kJ.mol^{-1} .

Das geometrias otimizadas para os hidroxibenzoatos de metilo conclui-se que em todos os isômeros os substituintes são coplanares com o anel benzênico. No caso do isômero *orto* substituído ocorre uma ponte de hidrogênio intramolecular, explicativa do valor estimado para a entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, bastante mais negativo do que os correspondentes valores os para os outros dois isômeros

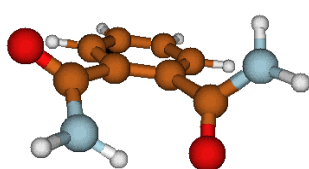


Para a família das ftalamidas existem vários valores na literatura para parâmetros termodinâmicos. No caso da isoftalamida e tereftalamida, os valores determinados (por calorimetria de combustão) por Hamilton et al. [29][30] para as entalpias molares de formação padrão no estado condensado, $-436.9 \pm 1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $-433.1 \pm 1.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, respetivamente, apresentam uma diferença de cerca de 20 kJ.mol^{-1} , quando comparados com os valores aqui obtidos. O mesmo autor determinou os valores de entalpias molares de sublimação padrão, $54.4 \pm 4.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a isoftalamida e $57.3 \pm 4.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a tereftalamida, que quando comparados com os determinados neste trabalho, se revelam cerca de três vezes menores. Da conjugação de ambas as discrepâncias resultam assim grandes diferenças nas entalpias molares padrão de formação (cerca de 100 kJ mol^{-1}).

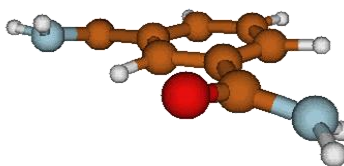
Os valores experimentais obtidos neste trabalho para as entalpias molares de formação no estado gasoso, são corroborados pelos cálculos computacionais muito rigorosos que estão na origem de estimativas em excelente concordância (ver tabela 7.5). O estudo experimental da ftalamida não foi realizado, estimando-se o valor -282 kJ mol^{-1} para a respetiva entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso.

Stewart [31] apresentou, em 2004, valores estimados por métodos de cálculo computacional de $-292.0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $-294.0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para as entalpias molares de formação padrão na fase gasosa, para tereftalamida e para a isoftalamida, respetivamente. Estes valores são próximos dos valores obtidos neste trabalho, quer experimental quer computacionalmente.

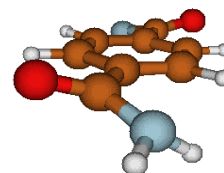
Observa-se, a partir das geometrias ótimas B3LYP/6-311+G(2df,2p), que as moléculas das ftalamidas apresentam os substituintes algo deslocados relativamente à coplanaridade com o anel benzenóide. No caso dos isómeros com os substituintes em posições mútuas *meta*- e *para*-, a magnitude dos desvios relativamente à coplanaridade é muito próxima da que é observada na própria benzamida [32][33], ou seja, um ângulo de torção dos substituintes em torno da ligação C-C(=O) de cerca de 20°, o que poderá estar associado a repulsões estereoquímicas entre átomos não-ligados do anel e dos substituintes, que são maximizadas na conformação planar. Este tipo de comportamento tem sido utilizado para explicar a não-planaridade da benzamida [32][33].



Ftalamida



Isoftalamida



Tereftalamida

No caso da ftalamida, o isómero com os substituintes em posição mútua *orto*-, a magnitude do desvio à planaridade é substancialmente maior, ou seja, os dois substituintes posicionam-se relativamente ao anel com ângulos de torção de 58° e 30° uma vez que, neste caso, também as repulsões entre os átomos dos substituintes contíguos entram em ação. Além disto, os substituintes em posição *orto*- posicionam-se de tal forma que um dos átomos de H de um substituinte se encontra orientado em direção ao átomo de O do outro substituinte, favorecendo assim o estabelecimento de uma interação tipo ligação de hidrogénio intramolecular que estabiliza esta conformação. Deste modo a estabilidade da ftalamida resulta de um compromisso entre a possibilidade de ocorrência de interação de hidrogénio intramolecular estabilizante e a minimização das repulsões estereoquímicas entre os átomos dos substituintes, que estão muito próximos. Explica-se assim que os valores das entalpias molares de formação dos três isómeros não sejam significativamente diferentes entre si, dentro das incertezas experimentais

Relativamente aos valores das entalpias molares de sublimação (Tabela 7.1) determinados neste trabalho para a isoftalamida e tereftalamida, $170.5 \pm 3.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $174.5 \pm 4.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, são bastante elevados e parecem traduzir a existência de quatro ligações de hidrogénio intermoleculares por molécula [34], para ambos os isómeros no estado cristalino. Com efeito os valores coligidos na mesma (Tabela 7.1), para o 4-

metoxibenzoato de metilo e para o 4-hidroxibenzoato de metilo são, respetivamente, $87.9 \pm 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ [1] e $108.3 \pm 0.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ [1], o que parece corresponder neste último composto a uma ponte de hidrogénio intermolecular no estado cristalino, que não se pode verificar para o 4-metoxibenzoato de metilo.

Referências

- [1] Comunicação Pessoal da Investigadora A. R. R. P. Almeida
- [2] Colomina, M.; Jimenez, P.; Roux, M.V.; Turrion, C., *J. Chem. Thermodyn.*, **10**, 661-665, 1978
- [3] Colomina, M.; Jimenez, P.; Roux, M.V.; Turrion, C., **11**, 1-6, 1980
- [4] Matos, M. A. R.; Miranda, M. S.; Morais, V. M. F. *J. Phys. Chem. A* 2000, **104**, 9260-9265
- [5] Matos, M. A. R.; Miranda, M. S.; Morais, V. M. F. *J. Chem. Eng. Data* 2003, **48**, 669-679
- [6] Ribeiro Da Silva, M.D.M.C.; Ribeiro Da Silva, M.A.V., *J. Chem. Thermodyn.*, **16**, 1149-1155, 1984
- [7] Desai, P.D.; Wilhoit, R.C.; Zwolinski, B.J., *J. Chem. Eng. Data*, **13**, 334-335, 1968
- [8] Pilcher, G.; Sutton, L.E., *J. Chem. Soc.*, 2695-2700, 1956
- [9] Gomez, L.A.T.; Sabbah, R., *Thermochim. Acta*, **58**, 311-315, 1982
- [10] Steele, W.V.; Chirico, R.D.; Nguyen, A., *J. Chem. Thermodyn.*, **26**, 515-544, 1994
- [11] Draeger, J.A., *J. Chem. Thermodyn.*, **16**, 1067-1073, 1984
- [12] Pushin, N.A., *Bull. Soc. Chim. Belgrade*, **19**, 531-547, 1954
- [13] Almeida, A. R. R. P.; Monte, M. J. S.; Matos, M. A. R.; Morais, V. M. F.; *J. Chem. Thermodynamics*, **59**, 222-232, 2013
- [14] Almeida, A. R. R. P.; Monte, M. J. S.; Matos, M. A. R.; Morais, V. M. F.; *J. Chem. Thermodynamics*, 2013
- [15] Almeida, A. R. R. P.; Monte, M. J. S.; Matos, M. A. R.; Morais, V. M. F.; *J. Chem. Thermodynamics*, **47**, 81-89, 2012
- [16] Prosen, E.J.; Gilmont, R.; Rossini, F.D., *J. Res. NBS*, **34**, 65-70, 1945
- [17] Prosen, E.J.; Johnson, W.H.; Rossini, F.D., *J. Res. NBS*, **36**, 455-461, 1946
- [18] J. B. Pedley, *Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds*, vol 1, Thermodynamics Research Center, College Station, TX, 1994.
- [19] Lebedeva, N.D.; Katin, Yu.A., *Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)*, **46**, 1088, 1972

-
- [20] Cox, J.D., Pure Appl. Chem., **2**, 125-128, 1961
- [21] Guthrie, J.P.; Cullimore, P.A., Can. J. Chem., **58**, 1281-1294, 1980
- [22] Chase, M.W., Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, 1-1951, 1998
- [23] Cox, J.D.; Wagman, D.D.; Medvedev, V.A., CODATA Key Values for Thermodynamics, Hemisphere Publishing Corp., New York, 1984.
- [24] Manion, J.A., J. Phys. Chem. Ref. Data, 123-172, 2002
- [25] Chase, M.W., Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, 1-1951, 1998
- [26] Aston, J.G.; Siller, C.W.; Messerly, G.H., J. Am. Chem. Soc., **59**, 1743-17, 1937
- [27] Fletcher, R.A.; Pilcher, G., Trans. Faraday Soc, **66**, 794-799, 1970
- [28] Guthrie, J. P.; Pike, D. C.; Lee, Y. G., Can. J. Chem, **70**, 1671-1682, 1992
- [29] Hamilton, W. S.; Witt, L. C.; J. Chem., Eng. Data, **16**, 234-235, 1971
- [30] Hamilton, W. S.; Witt, L. C.; J. Chem., Eng. Data, **17**, 138-139, 1972
- [31] Stewart, J. J. P.; J. Mol. Model, **10**, 1, 6-10, 2004
- [32] Bruce R. Penfold and J. C. B. White, Acta Cryst., **12**, 130-135, 1959
- [33] Gao, Q.; Jeffrey, G. A.; Ruble, J. R.; Acta Cryst., **47**, 742-745, 1991
- [34] Cobbledick, R. E.; Small, R. W. H., Acta Cryst, **28**, 2893-2896, 1972

